

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

25

Année 1905

THÈSE

N°

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

Présentée et soutenue le 16 Novembre 1905 à 1 heure

ÉTUDE CRITIQUE & EXPÉRIMENTALE

SUR LA

CRYOSCOPIE DU LAIT

PAR

Le Dr André VILLEJEAN

Ancien externe des Hôpitaux de Paris
et de la Maternité de l'Hôtel-Dieu

Président :	M. CHANTEMESSE	} Professeurs
Juges. . .	MM. HUTINEL	
	MÉRY	} Agrégés.
	RICHAUD	

PARIS

LIBRAIRIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

OLLIER-HENRY

8, Rue Casimir-Delavigne (Anciennement : 13, Rue de l'École de Médecine)

1905

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Doyen.....	M. DEBOVE.
Professeurs.....	MM.
Anatomie	POIRIER.
Physiologie	CH. RICHET.
Physique médicale.....	GARIEL.
Chimie organique et chimie minérale.....	GAUTIER.
Histoire naturelle médicale.....	BLANCHARD.
Pathologie et thérapeutique générales	BOUCHARD.
Pathologie médicale.....	HUTINEL.
Pathologie chirurgicale.....	BRISAUD.
Anatomie pathologique	LANNELONGUE.
Histologie.....	CORNIL.
Opérations et appareils.....	MATHIAS DUVAL.
Pharmacologie et matière médicale.....	N.
Thérapeutique.....	POUCHET.
Hygiène.....	GILBERT.
Médecine légale.....	CHANTEMESSE.
Histoire de la médecine et de la chirurgie.....	BROUARDEL.
Pathologie comparée et expérimentale.....	DEJERINE.
	ROGER.
Clinique médicale.....	DEBOVE.
	LANDOUZY.
	HAYEM.
	DIEULAFOY.
Clinique des maladies des enfants.....	GRANCHER.
Clinique des maladies syphilitiques.....	GAUCHER.
Clinique de pathologie mentale et des maladies de l'encéphale.....	
Clinique des maladies nerveuses.....	JOFFROY.
	RAYMOND.
	LE DENTU.
Clinique chirurgicale.....	TERRIER.
	BERGER.
	RECLUS.
Clinique ophthalmologique.....	D ^r de LAPERSONNE.
Clinique des voies urinaires.....	GUYON.
Clinique d'accouchements.....	PINARD.
Clinique gynécologique.....	BUDIN.
Clinique chirurgicale infantile.....	POZZI.
	KIRMISSON.

Agrégés en exercice :

MM.	MM.	MM.	MM.
AURYAY.	DUPRÉ.	LEGUEU.	RICHAUD.
BALTHAZARD.	DUVAL.	LEPAGE.	RIEFFEL, chef
BEZANÇON.	FAURE.	MACAIGNE.	des trav. anat.
BRANCA.	GOSSET.	MAILLARD.	TEISSIER.
BRINDEAU.	GOUGET.	MARION.	THIROLOIX.
BROCA André.	GUIART.	MAUCLAIRE.	VAQUEZ.
CARNOT.	JEANSELME.	MERY.	WALLICH.
CLAUDE.	LABBE.	MORESTIN.	
CUNEO.	LANGLOIS.	POTOCKI.	
DEMELIN.	LAUNOIS.	PROUST.	
DESGREZ.	LEGRY.	RENON.	

Chef des Travaux anatomiques : M. RIEFFEL.

Par délibération en date du 9 décembre 1793, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A MON PÈRE

LE DOCTEUR EUG. VILLEJEAN

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris,
Membre du Comité consultatif d'Hygiène publique de France,
Président de la commission parlement. d'Hygiène publique.

A MA MÈRE

MEIS ET AMICIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. LE PROFESSEUR CHANTEMESSE

Membre de l'Académie de Médecine,
Inspecteur général des Services sanitaires
Officier de la légion d'honneur.

A MES MAITRES DANS LES HOPITAUX

- MM. le Professeur TERRIER (stage hospitalier)
le Docteur TALAMON (d°)
le Docteur FÉLIZET
le Docteur JOSIAS
le Docteur PICQUÉ
le Docteur CHAMPETIER DE RIBES
les Docteurs ENRIQUEZ et SICARD
- } Externat
- MM. les Docteurs BOUFFE DE ST-BLAISE, TOLLEMER, AUDISTÈRE.

A MES MAITRES DE LA FACULTÉ

En particulier à ceux qui m'ont prodigué leurs conseils ou leur bienveillance.

- M. le Professeur RICHET
MM. le Docteur LAUNOIS
le Docteur GOSSET
le Docteur R. PROUST
le Docteur CHASSEVANT
- } Professeurs agrégés
- MM. les Docteurs ALGLAVE, R. GRÉGOIRE, prosecteurs.

A MES MAITRES DANS LES LABORATOIRES

(Institut de Médecine coloniale).

- MM. les Professeurs CHANTEMESSE, BLANCHARD, ROGER
M. le Docteur WURTZ, Professeur agrégé.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT-PROPOS

Si l'on songe qu'il se consomme chaque année à Paris plus de 300 millions de litres de lait et si l'on considère combien d'intérêts vitaux, en hygiène, en thérapeutique et en pédiatrie, sont liés étroitement à la question du lait pur, on s'explique qu'un tel sujet ne lasse jamais l'actualité et de fait, il en est peu qui aient soulevé, dans ces dernières années, autant de problèmes passionnants et suscité de plus nombreuses recherches, et de tous les ordres.

Dans l'appréciation de la pureté et de la valeur nutritive des laits, l'analyse chimique a joué de tout temps un rôle prépondérant et même exclusif, mais les variations quantitatives qu'elle a fait ressortir dans les éléments constitutifs de ceux-ci ont donné à penser que peut-être il pouvait se trouver d'autres méthodes capables de la remplacer. Sans parler des procédés rapides employés dans l'industrie laitière et qui, pour la plupart, reposent sur des données empruntées à l'analyse chimique elle-même, on s'est attaché depuis quelque temps d'une façon toute spéciale à la détermination d'un grand nombre de constantes physiques et successivement on a eu recours, pour ne citer que les principales, à la détermination du point de congélation par la cryoscopie, de la viscosité, de la tension superficielle par le compte-gouttes de Duclaux, du pouvoir réfringent du petit lait par le réfractomètre, de la résistivité électrique par l'appareil d'Oswald.

De toutes ces méthodes, la cryoscopie est assurément une des plus anciennes puisque son application aux liquides biologiques et spécialement au lait remonte à une douzaine d'années.

Certes les progrès récents de la chimie physique ont à bon droit, comme on devait s'y attendre, excité l'intérêt des biologistes ; grâce aux investigations portées de ce côté notre savoir s'est accru de données éminemment suggestives mais malgré tout, il n'est pas encore permis d'affirmer qu'en l'état de la science, la chimie physique soit en mesure de donner des problèmes biologiques à la résolution desquels elle s'est attachée, une explication de tous points satisfaisante, et même on est en droit de se demander, avec TIGERSTEDT (1) « si de tels problèmes ont aux lois physico-chimiques une sujétion manifeste ou si au contraire ils n'échappent pas à ces lois. La question ne paraît pas devoir être résolue de si tôt. Il est cependant permis d'espérer, en faisant état des résultats acquis, que les recherches entreprises dans ce domaine porteront encore de riches fruits, mais il faut se garder d'une hâte et d'une exigence trop grandes qui conduiraient fatalement à la désillusion et aux critiques injustes, comme dans la boutade suivante :

« En France la cryoscopie médicale a eu son heure de célébrité : on cryoscopait (et on cryoscope encore) pour le plaisir de cryoscooper, pour faire comme tout le monde ! A l'heure actuelle on voit enfin que les résultats cryoscopiques, s'ils demeurent comme documents — d'une importance parfois très discutable — n'expliquent malheureusement pas grand chose des phénomènes vitaux ». (CHANOZ, *loc.cit.*).

S'il est vrai qu'à la suite des premiers travaux sur l'état des corps en solution et dès l'application des nouvelles métho-

(1) Tigerstedt. *Schmidts Jahrbücher d. in.-u. ausländisch. gesamt. Medizin*, 1902, 1, 273.

des aux recherches biologiques, on avait espéré faire de la cryoscopie mieux qu'un procédé de détermination de la concentration moléculaire et expliquer par son moyen un grand nombre de phénomènes connexes — en particulier ceux de la plasmolyse et de l'isotonie — jusqu'à pénétrer le mécanisme intime de l'absorption et de la sécrétion, il n'en reste pas moins acquis que les nouvelles méthodes ont ouvert le champ à des vues fécondes et que ces questions ont été éclairées par elles d'un jour nouveau.

Il est bien certain aussi, en ce qui concerne spécialement la cryoscopie du lait envisagée comme moyen de contrôle, que les résultats contradictoires obtenus par les auteurs et l'incertitude qui, en définitive, régnait à son sujet, l'avaient empêché de prendre place parmi les procédés scientifiques, lorsque récemment MM. Parmentier et Winter, par une série d'articles menèrent une chaude campagne en sa faveur et la mirent de nouveau à l'ordre du jour.

Entre temps différents travaux sur la cryoscopie des liquides de l'organisme, parus tant en France qu'à l'étranger, avaient attiré l'attention du monde médical et comme l'a dit excellemment un critique : « l'apparence d'exactitude scientifique avec laquelle se présentait la méthode lui avait acquis une faveur telle qu'en peu de temps les recherches se multiplièrent et accumulèrent, dans des sens divers, un assez grand nombre de matériaux » (L. BERNARD, *loc. cit.*).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de réunir ces matériaux, épars en ce qui concerne le lait, en nous efforçant de mettre la question au point grâce à quelques données nouvelles et de vérifier si la cryoscopie est susceptible d'une application courante, « si elle a justifié son crédit par ses résultats ».

La question du lait est assez importante et la fraude a des

conséquences assez meurtrières pour qu'il vaille la peine d'accueillir et de discuter tout procédé capable de la déceler à coup sûr ; à mesure que se précisent et s'étendent les indications thérapeutiques du régime lacté exclusif, et que grâce aux efforts persévérants des médecins se vulgarise la notion de l'allaitement rationnel, la nécessité s'établit plus impérieuse de ne laisser consommer aux malades et aux tout petits qu'un lait irréprochable, à défaut du lait maternel : aucun intérêt n'est plus légitime non seulement au yeux du corps médical, mais aussi aux yeux des économistes, parce qu'il touche à la question de la vitalité de la race et que, pour beaucoup, le meilleur moyen à opposer à la diminution de la natalité est encore de restreindre la léthalité infantile.

L'hygiène se doit de mettre en œuvre tous les moyens possibles pour assurer aux nourrissons soumis à l'allaitement artificiel un lait pur et de bonne qualité, et armée par une législation répressive, d'empêcher que par des fraudes criminelles, « le breuvage de vie ne devienne un breuvage de mort » (1).

Mais autant il serait désirable de trouver un procédé de contrôle simple et efficace, autant il serait dangereux d'accorder une confiance absolue à un procédé qui n'offrirait que des garanties incertaines.

La cryoscopie réunit-elle ces desiderata et par elle l'hygiène peut-elle atteindre son but ? Telle est la question que nous nous proposons de discuter, sinon de résoudre, au cours de cette étude.

Mais avant d'exposer ces modestes recherches, qu'il nous soit permis, guidé bien moins par l'usage que par la sincérité de nos sentiments, d'acquitter une dette de reconnaissance envers nos maîtres qui pendant cinq années passées dans les

(1) P. Strauss. Dépopulation et puériculture, 1901.

hôpitaux, nous ont prodigué leur savoir et leurs conseils. Et d'abord que M. le Professeur Chantemesse veuille bien agréer l'hommage de notre respectueuse gratitude pour les marques de bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner et pour le grand honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider cette thèse.

Que M. le Professeur Terrier, chez lequel nous avons fait nos débuts en chirurgie veuille, bien agréer nos remerciements pour les excellents principes et les habitudes d'asepsie scrupuleuse qu'il nous a été donné d'acquérir dans son service et qui nous guideront dans toute notre carrière.

M. le Docteur Talamon voudra bien accepter l'expression de notre reconnaissance pour son indulgence et les soins qu'il a mis à nous initier aux éléments de la pathologie.

Que M. le Docteur Josias, dont nous avons été l'externe à l'hôpital Bretonneau, veuille bien accepter nos remerciements sincères pour le bienveillant accueil que nous avons trouvé auprès de lui et pour le bénéfice qu'ont retiré nos études de la fréquentation de son service et de sa consultation de médecine infantile.

Une année d'externat chez M. le docteur Félizet et une part active prise à sa consultation nous ont mis à même d'observer et de traiter, sous le contrôle de sa haute expérience, les plus fréquentes des affections chirurgicales de l'enfance ; que cet excellent maître veuille bien agréer ici l'expression de notre affectueuse reconnaissance.

Nous devons de vifs remerciements à M. le docteur Champetier de Ribes pour les connaissances obstétricales que nous avons puisées dans son service durant le court stage que nous accomplissions comme externe à la maternité de l'Hôtel-Dieu.

Que M. le Docteur Picqué, qui a bien voulu nous recevoir comme externe dans son service et qui pendant une année,

par l'examen quotidien des malades et de fréquentes leçons cliniques, a mis ses soins à nous exercer au diagnostic chirurgical, veuillez bien également recevoir ici nos remerciements tant pour le profit que nous avons retiré de son enseignement que pour son inlassable bienveillance.

Enfin presque au terme de nos études, M. le docteur Enri-quez et M. le Dr Sicard dont nous avons été pendant quelques mois l'externe à la consultation de l'Hôtel-Dieu, nous ont toujours témoigné une sollicitude dont nous sommes heureux de les remercier ici publiquement.

Nous n'aurons garde d'oublier les noms de MM. les Docteurs Gosset, Bouffe de St-Blaise, Tollemer, Audistère, qui en suppléant nos maîtres, nous ont donné à diverses reprises l'occasion d'apprécier l'excellence de leur enseignement.

Il nous est agréable de remercier également Mlle Graillot, sage-femme en chef de la maternité de l'Hôtel-Dieu, dont l'expérience nous a été souvent profitable et à l'obligeance de laquelle nous devons d'avoir pu recueillir un certain nombre d'échantillons de laits de femmes.

Qu'il nous soit enfin permis d'associer à ces témoignages de reconnaissance les noms de MM. les Docteurs L. Dubrisay, Alglave, R. Grégoire, A. Bernard, Alexandre, Beauvy, Desjardins, Mouchotte, Legroux, Morlet, Lacasse, Vivier, anciens internes des Hôpitaux et de MM. Liné, L. Ramond, Deglos, P. Mathieu, internes des Hôpitaux, dont l'amitié éprouvée ne nous a jamais marchandé aide ou conseils.

Paris, le 25 octobre 1905.

A. V.

INTRODUCTION

Pour faire une étude fructueuse de la cryoscopie du lait et pour l'intelligence même de ce travail, il nous a paru nécessaire de rappeler les lois physiques qui régissent les phénomènes de dissolution et de solidification, dont la cryoscopie n'est, en définitive, qu'une application immédiate.

D'autre part, nous ne pouvions aborder notre sujet sans exposer en quelques mots l'état de nos connaissances sur la composition chimique du lait.

Notre travail se trouve ainsi tout naturellement divisé en trois parties d'importance très inégale.

Dans une première partie, nous étudierons successivement les phénomènes de la dissolution et de la solidification, la cryoscopie en tant que méthode générale de détermination de la concentration moléculaire, la technique et les appareils les plus usités dans les recherches cryoscopiques.

Un aperçu rapide sur la composition chimique du lait constituera la seconde partie.

Nous passerons le plus rapidement possible sur ces chapitres impersonnels pour aborder le fond même de notre sujet dans une troisième partie consacrée à la cryoscopie du lait.

Nous nous efforcerons d'enregistrer avec impartialité et de façon aussi complète que possible les travaux publiés jusqu'à ce jour, tant au point de vue de la constance, si discutée, du point de congélation du lait, qu'à celui de son application à la recherche du mouillage.

Sans doute quelques-uns nous auront échappé, mais nous pensons néanmoins être à même de dégager de l'ensemble de ces travaux, les idées dominantes.

A cet exposé fera suite la relation de nos expériences personnelles (en très petit nombre à dessein, vu les nombreuses déterminations publiées antérieurement) sur divers laits purs ou falsifiés.

Nous entreprendrons alors l'étude cryoscopique des éléments solubles du lait en nous efforçant d'établir la part qui revient à chacun d'eux dans l'abaissement total du point de congélation, cette étude constituant la partie originale de notre travail.

Alors seulement nous tenterons de dégager de ces données et de formuler sous forme de conclusions, les raisons pour lesquelles la cryoscopie nous paraît devoir rester, dans la délicate recherche des falsifications du lait, une méthode d'exception.

Il eut été intéressant de rechercher la correspondance du point de congélation du sérum sanguin pris comme terme de comparaison et il n'est pas douteux qu'une telle recherche, si elle était entreprise d'une façon systématique, apporterait une contribution efficace à l'étude physiologique et biologique de la sécrétion lactée. Malheureusement la difficulté de nous procurer à la fois du lait et du sang d'un même animal en quantité suffisante, pour effectuer des déterminations parallèles, nous a contraint de négliger cette étude comparative.

Enfin, pour échapper aux reproches encourus par nombre d'expérimentateurs, qui ont publié leurs résultats sans indiquer les circonstances dans lesquelles ils opéraient, nous aurons soin de décrire en détail la technique suivie par nous et de relater avec précision toutes les conditions de l'expérience.

Notre bibliographie ne comprend que les ouvrages et publi-

cations qui ont été consultés pour la rédaction de notre travail. Il ne pouvait entrer dans notre esprit de tenter une bibliographie complète de la cryoscopie et du lait. Nos indications ont toutes été collationnées sur les textes originaux et quand par exception il ne nous a pas été possible de le faire, nous avons pris soin de noter les publications où nous avons puisé l'analyse.

A. V.

PREMIÈRE PARTIE

LA CRYOSCOPIE. MÉTHODE GÉNÉRALE.

CHAPITRE PREMIER

1. Dissolution — Coefficients et courbes de solubilité. — 2. Solubilité dans le cas des mélanges. — 3. Phénomènes thermiques accompagnant la dissolution.

Chacun sait que les corps peuvent exister sous les trois états solide, liquide ou gazeux et passer de l'un à l'autre sous l'influence de causes diverses.

Le passage de l'état solide à l'état liquide peut se faire sous l'influence d'un liquide (dissolution) ou de la chaleur (fusion).

Inversement si l'on refroidit un corps liquide il repasse à l'état solide à une certaine température (solidification).

Proposons-nous d'étudier rapidement ces phénomènes.

1° DISSOLUTION. Si on place un corps solide au contact d'un liquide *qui le mouille*, on peut observer ce qui suit :

1° Le solide ne subit aucune modification ;

2° Le solide est modifié de façon variable :

a) Le liquide pénètre dans la masse solide et augmente son volume, à la façon d'une éponge trempée dans l'eau ; il y a simple *imbibition*.

b) Le solide se désagrège au contact du liquide en particu-

les plus ou moins ténues qui flottent ou se déposent dans le liquide ; il est dit en *suspension*.

c) Le solide disparaît complètement dans le liquide de façon à s'identifier avec lui et former un liquide limpide et homogène , il y a *dissolution*.

La dissolution peut donc être définie un phénomène physique par lequel un corps passe de l'état solide à l'état liquide au contact d'un liquide nommé dissolvant ou solvant ; en d'autres termes les actions moléculaires qui s'exercent au contact d'un liquide et d'un solide ont pour résultat la désagrégation de ce dernier qui disparaît dans la masse liquide par dissémination de ses parties constituantes.

La seule définition élémentaire de ce phénomène en fait immédiatement comprendre l'importance dans l'étude d'une catégorie nombreuse de phénomènes biologiques, puisque c'est seulement à l'état de solution que les corps peuvent pénétrer dans l'intimité des tissus vivants. Aussi l'étude des solutions a-t-elle pris, dans ces dernières années, une importance théorique insoupçonnée et a-t-on dû accorder aux phénomènes de dissolution une place marquée à côté d'autres phénomènes du même ordre dont l'ensemble constitue à l'heure actuelle, sinon une science nouvelle, du moins une nouvelle branche de la science établissant des liens directs toujours plus nombreux entre la physique et la chimie. (A. IMBERT, *loc. cit.*)

Le mécanisme de la dissolution s'explique pour les physiciens-chimistes de la manière suivante : ils admettent que le solide, dès qu'il prend contact avec le liquide est sollicité par des actions nouvelles qui prennent naissance entre les molécules hétérogènes solides et liquides et qui tendent à un nouvel état d'équilibre. Lorsque la cohésion est vaincue par ces actions attractives des molécules hétérogènes, le solide se désagrège et il y a dissolution. C'est tout ce qu'on sait de la

nature intime du phénomène et la difficulté commence lorsqu'il s'agit de se demander sous quelle forme existent les corps au sein d'une dissolution ; on a émis, relativement à la nature des particules répandues par diffusion dans la masse liquide les hypothèses suivantes :

a) Les corps existent dans la dissolution à l'état de molécule chimique simple.

b) Le corps est combiné au solvant pour former des hydrates variables avec la température et la concentration (Berthelot, Mendeleef, Raoult).

c) La molécule chimique est altérée par la dissolution : des sels doubles deviennent des mélanges de sels simples.

d) Le corps existe à l'état de molécules complexes ou *tagmas* résultant de la condensation de deux ou plusieurs molécules chimiques simples (Hypothèse de la gémination des molécules, Pfeffer, Wirouboff).

e) La molécule est dissociée en particules plus simples ou *ions*. (Dissociation électrolytique ou ionisation. Hypothèse d'Arrhénius).

Quoiqu'il en soit de ces hypothèses, on est porté à admettre généralement qu'il n'y a dissolution qu'autant que le dissolvant est dénué d'action chimique vis-à-vis du corps solide à dissoudre ; celui-ci disparaît dans le dissolvant, mais le changement d'état ne modifie en rien sa nature chimique et il peut être décelé ou récupéré dans la solution avec toutes ses propriétés primitives. Disons de suite cependant qu'il y a lieu de distinguer deux sortes de solutions : les unes, *dissolutions véritables*, dans lesquelles il y a simplement diffusion de la matière dissoute, simple mélange du solvant et du corps dissous qui conservent chacun leurs propriétés respectives et ne contractent pas entre eux de liaisons chimiques, les autres au contraire, *dissolutions de corps électrolytes* ou *pseudo-solutions*, dans lesquel-

les la diffusion s'accompagne de phénomènes secondaires altérant les propriétés primitives des corps en présence et leur faisant contracter des liaisons chimiques : c'est à ces dernières seules que s'appliquent vraisemblablement les hypothèses énoncées ci-dessus de la gémiation ou condensation des molécules, des combinaisons hydratiques et de la dissociation électrolytique. On peut discuter encore sur la nature de ces transformations mais leur existence même semble n'être plus en doute : des modifications de ce genre interdisent de considérer les solutions d'électrolytes comme des solutions pures et simples. (DASTRE *loc. cit.*)

Nous reviendrons sur ce sujet lorsque nous étudierons la congélation des solutions et les lois qui la régissent. Pour l'instant il nous faut poursuivre l'étude des dissolutions en général et définir quelques-unes de leurs propriétés essentielles.

La dissolution d'un corps solide dans un liquide n'est pas indéfinie : au bout d'un certain temps de contact, si la température reste constante, le solide ne se dissout plus ; à ce moment la solution est dite *saturée*. Le rapport du poids maximum de corps dissous au poids du dissolvant pour une température donnée s'appelle *coefficient de solubilité*. Pour M. Etard, le poids de corps dissous est rapporté, non au poids du dissolvant pur, mais au poids de la solution.

D'une manière générale, la solubilité augmente avec la température, mais ce n'est pas là une règle absolue, comme nous le verrons bientôt.

Pour se rendre compte des variations de solubilité des corps en fonction de la température, il est commode de construire des *courbes de solubilité*, en portant en abscisses les températures et en ordonnées les poids de substance dissoute dans un même poids du dissolvant (ou de la solution suivant M. Etard).

Pour la plupart des sels, les courbes observées sont régulières, à convexité tournée vers l'axe des x ; pour certains sels, tels que le chlorure de sodium, si répandu dans les liquides organiques, la courbe se confond avec une droite.

Il existe cependant, avons-nous dit, des substances pour lesquelles la solubilité ne croît pas de façon constante avec la température ; ici deux cas sont à distinguer : certaines substances peuvent affecter des états de condensation, d'hydratation variables dont chaque modalité constitue, en fait, un corps distinct ; ainsi le sulfate de soude hydraté $\text{So}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$ présente une courbe de solubilité qui croît avec la température jusqu'à 33° et décroît à partir de ce point à mesure que la température s'élève. La dérogation à la règle générale de la solubilité n'est ici qu'apparente ; en effet le sulfate de soude hydraté ne peut exister qu'au-dessous de 33° ; à cette température il se transforme en sulfate anhydre ; on a donc, dans la solution considérée : au-dessous de 33° du sulfate hydraté ; au-dessus de 33° du sulfate anhydre ; ce sont deux corps différents ayant chacun leur coefficient de solubilité propre et dont les courbes se coupent à 33° qu'on appelle *point anguleux*. La température au-dessus de laquelle le sulfate hydraté devient du sulfate anhydre se nomme *température d'inversion* et se représente par θ .

Mais d'autres corps, à l'encontre de la loi générale, présentent une solubilité qui décroît réellement à mesure que la température s'élève ; tel est l'hydrate de calcium ; c'est qu'en effet, il existe une relation entre le sens de la variation de solubilité avec la température et le sens de la variation de température produite par la dissolution, qui s'accompagne de phénomènes thermiques ; on conçoit donc que la solubilité d'une substance augmente ou diminue avec la température, selon que l'addition d'une petite quantité de la substance à sa

solution déjà voisine du point de saturation, produit un abaissement ou une élévation de température.

Si la dissolution n'est pas un phénomène indéfini, en revanche c'est un phénomène réversible : lorsqu'une solution obtenue à une température donnée, se trouve portée à une température inférieure, le coefficient de solubilité décroissant en général avec la température, le phénomène inverse de la dissolution se produit : une partie du corps dissous reprend l'état solide et selon que la substance est amorphe ou cristallisée, on dit qu'il y a *précipitation* ou *cristallisation*.

Il peut cependant arriver qu'une solution obtenue à une température donnée n'abandonne aucune parcelle du corps dissous lorsqu'on la porte à une température inférieure, bien que le coefficient de solubilité du corps dissous soit plus faible à cette nouvelle température ; une telle solution est dite alors *sursaturée*.

La *sursaturation* représente un état de faux équilibre (Duhem) dont la rupture peut être provoquée par une influence minime : l'agitation, l'addition d'un cristal du corps dissous ou d'un cristal isomorphe provoquent aussitôt la cristallisation (Gernez). C'est un phénomène très comparable à la surfusion, dont il sera parlé dans le chapitre suivant ; comme cette dernière, elle s'accompagne d'une élévation de température variable avec la nature du corps considéré et le degré de sursaturation.

2° SOLUBILITÉ DANS LE CAS DES MÉLANGES : Lorsqu'on opère non plus sur un seul solide et un seul liquide, mais sur un mélange soit de corps à dissoudre, soit de dissolvants, le phénomène de la dissolution est autrement complexe et il s'en faut, malgré les travaux récents, que le problème soit complètement élucidé.

Nous devons distinguer deux cas, selon qu'on a affaire à un mélange de sels dissous dans un seul solvant ou à un sel dissous dans un mélange de solvants.

a) Cas d'un mélange des sel dissous dans un seul solvant. — Les lois générales de la solubilité ne s'appliquent pas au cas des mélanges : en effet si on traite un mélange de sels en excès par un solvant susceptible de les dissoudre isolément, on constate que la solution arrivée à saturation ne contient pas les différents sels dans le rapport prévu par les coefficients de solubilité.

Si on opère avec des sels de même base (sulfate et chromate de potassium par exemple, et c'est le cas le plus simple, aucune double décomposition ne pouvant se produire, on constate que l'un des sels entre en solution (le plus soluble) tandis que l'autre se dépose.

Dans certains cas, il peut se faire que la solubilité des deux sels soit accrue ou diminuée, probablement par suite de double décomposition. Enfin on peut observer l'augmentation de solubilité d'un des deux sels et la diminution de solubilité de l'autre.

Le problème se complique bien davantage encore lorsqu'on expérimente, non plus sur un mélange de sels de même base ou de même acide, mais sur deux sels quelconques ; car alors l'acide de l'un des deux sels peut réagir sur la base du second et des doubles décompositions se produire (1).

b) Cas d'un sel dissous dans un mélange de solvants. —

Il faut encore distinguer deux cas selon qu'il s'agit de solvants

(1) C'est le cas lorsqu'on dissout un sel insoluble à la faveur d'un sel soluble qui forme avec le premier un sel double, par exemple lorsqu'on dissout le bio-dure de mercure dans l'eau à la faveur d'une addition d'iodure de potassium ou de sodium. On peut citer encore l'addition d'acide tartrique ou citrique qui augmente la solubilité du sulfate de quinine dans l'eau.

miscibles, formant un liquide homogène, ou de solvants non miscibles.

Dans le premier cas, le mélange de solvants miscibles en toute proportion se comporte comme un solvant simple et le coefficient de solubilité peut croître ou diminuer avec la température. Mais ici la solubilité est fonction de la composition du liquide ; dans la plupart des cas, un corps possédant des coefficients de solubilité C^a et C^b dans deux solvants déterminés aura un coefficient de solubilité moyenne C intermédiaire pour un mélange de ces deux solvants. Cependant il existe de nombreuses exceptions à cette règle ; ainsi un mélange en proportions définies d'alcool et de chloroforme dissout 5, 88 % de cinchonine tandis que l'alcool seul ne dissout que 0,77 % et le chloroforme seulement 0,28 % de cet alcaloïde.

C'est pour cette raison qu'on emploie couramment comme dissolvants des mélanges tels que la liqueur d'Hoffmann, l'alcool et le chloroforme, l'eau et l'alcool. Malheureusement les données concernant la solubilité dans de tels mélanges sont encore fort restreintes.

Dans le second cas, lorsqu'il s'agit de solvants non miscibles le phénomène est différent. Abstraction faite de la solubilité des solvants l'un dans l'autre, on constate que chaque solvant dissout une certaine quantité de matière, mais lorsque l'équilibre est atteint, les quantités dissoutes par chaque solvant ne se trouvent pas dans le rapport prévu par les coefficients de solubilité ; les lois générales de la solubilité ne se trouvent pas vérifiées dans le cas de tels mélanges.

On appelle *coefficient de partage* le rapport des quantités de substance dissoute dans un même volume de chaque solvant (1). Ce coefficient varie avec le volume des liquides en

(1) Le principe du coefficient de partage a été érigé en méthode par MM. Berhelot et Jungfleisch et est journellement employé en chimie pour l'extraction

présence, avec la quantité de matière dissoute et avec la température : il paraît tendre vers une limite pour les solutions très étendues et vers une autre limite pour les liqueurs très concentrées voisines de la saturation.

Malheureusement, ici encore, on ne possède que des données fort incomplètes.

3. PHÉNOMÈNES THERMIQUES ACCOMPAGNANT LA DISSOLUTION. —

Nous avons vu que la dissolution s'accompagne de phénomènes thermiques variables et cette notion nous a permis d'expliquer certaines anomalies aux lois générales de la solubilité : la plupart des corps se dissolvent à température ordinaire avec absorption de chaleur ; pour quelques-uns au contraire il y a mise en liberté d'un certain nombre de calories. Suivant qu'ils dégagent (+) ou absorbent (—) de la chaleur lors de leur dissolution, les corps sont dits *endothermiques* ou *exothermiques* (1). La quantité de chaleur absorbée ou dégagée pendant la dissolution est d'ailleurs variable avec la température de l'expérience, en vertu du principe de l'état initial et de l'état final, puisqu'elle mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis (BERTHELOT).

En outre, une dissolution étant effectuée, si on la dilue par addition d'une certaine quantité du dissolvant, un nouveau phénomène se produit ; il met en jeu la *chaleur de dilution* ; mais à partir d'une certaine dilution, le phénomène ne se produit plus et la chaleur de dilution devient nulle (BOUTY).

L'étude des courbes des chaleurs dégagées par la dissolution en fonction de la température permet de pénétrer le mécanisme des phénomènes thermiques qui accompagnent la

d'une substance dissoute dans un liquide par agitation avec un autre liquide non miscible au premier.

(1) Les mélanges réfrigérants sont une application courante de l'absorption de chaleur au cours du changement d'état éprouvé par certains corps par suite de leur solubilité.

dissolution. Si on construit une courbe en portant en abscisses les températures et en ordonnées les quantités de chaleur dégagées pendant la dissolution et si on l'exprime par la relation

$Q_T = Q_t + aT$: a étant une constante suivant le poids et la chaleur spécifique des corps dissous, on voit que la droite AB est inclinée vers les températures décroissantes, ce qui prouve que pour des températures correspondant à des points situés de C vers A la dissolution s'effectue

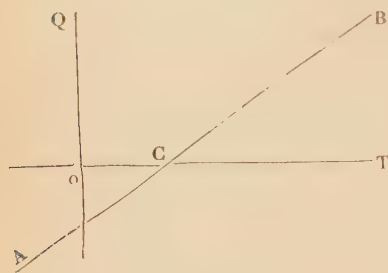


Fig. 1.

avec absorption de chaleur ; au contraire pour tous les points de la droite compris entre C et B la dissolution dégage de la chaleur. Au point C , la dissolution s'effectue sans production d'aucun phénomène thermique et l'abscisse du point C correspond à une certaine température θ que nous avons définie la *température d'inversion* du corps dissous.

Pour des températures suffisamment élevées, la solubilité dans l'eau augmente, nous l'avons vu, en même temps que la température. Supposons que, par un procédé quelconque, on puisse déterminer la solubilité d'un sel non plus de 0° à 100° , mais à des températures bien supérieures : 200° ou 300° . Dans ces conditions la quantité de sel existant dans un volume déterminé de la solution ira sans cesse en augmentant ; en opérant à des températures de plus en plus élevées, il arrivera un moment où la liquéfaction du sel n'exigera plus que des quantités extrêmement faibles de solvant. Lorsque la température arrivera au point de fusion du sel solide, la quantité de solvant sera nulle et la chaleur de dissolution se confondra à la limite, avec la chaleur de fusion du corps solide. (THOMAS, *loc.cit.*)

CHAPITRE II

1. Fusion et solidification. — 2. Point de congélation des solutions : Cryohydrates et cryosels. — Lois générales de la cryoscopie. — 3. Anomalies cryoscopiques — Hypothèse d'Arrhénius. — Théorie des abaisssements partiels (Raoult). — Théorie des modules. — 4. Application à la biologie des lois générales de la cryoscopie.

1. Fusion. — On appelle *fusion* le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide sous l'action de la chaleur.

Selon que le changement d'état s'effectue tout d'un coup ou par degrés insensibles, la fusion est dite brusque ou pâteuse. Dans le premier cas seulement, le seul qui nous occupe, elle obéit aux deux lois suivantes :

1° *Sous une pression constante, un même corps entre en fusion à une même température appelée point de fusion.*

2° *Pendant le temps que dure la fusion, la température reste invariable.*

Comme tout changement d'état, la fusion s'accompagne de phénomènes thermiques ; on appelle *chaleur latente de fusion* la quantité de chaleur nécessaire à la production du travail moléculaire qui aboutit au changement d'état, pour l'unité de poids du corps, *à la même température et sous la même pression.*

Il importe de ne pas confondre la *chaleur latente de fusion* avec le *point de fusion* ; ainsi la glace a pour point de fusion 0° et pour chaleur de fusion la quantité de calories nécessaires

pour amener à l'état liquide, à 0°, un kilogr. d'eau congelée à 0°, soit 79, 25 cal. kilogr. degré.

Inversement, on appelle *solidification* le passage d'un corps liquide à l'état solide ; sous les mêmes influences la solidification obéit aux mêmes lois que la fusion :

1° *Sous une pression constante, un même corps liquide se solidifie à une même température, appelée point de solidification égale à celle de sa fusion.*

2° *Pendant la durée de la solidification, la température reste invariable.*

Ce passage de l'état liquide à l'état solide s'accompagne aussi d'une certaine quantité de chaleur, appelée *chaleur de solidification*, qui est définie comme celle de fusion et qui lui est égale.

Cependant, sous certaines conditions, un corps peut demeurer à l'état liquide à des températures inférieures à son point de fusion ou de solidification ; on dit alors qu'il y a *surfusion*. La surfusion, comme la sursaturation, est un état de faux équilibre dont la rupture peut être provoquée par l'agitation ou l'addition au liquide surfondu d'une parcelle solide du même corps ou d'un corps isomorphe (Gernez).

Au moment de la solidification, si on a pris soin de placer dans le liquide à solidifier un thermomètre, on observe une élévation brusque de température ; cela tient à ce que la plus grande partie de la chaleur latente de fusion se conserve dans le liquide surfondu et se dégage instantanément par sa solidification ; la surfusion s'accompagne donc, comme la sursaturation, de phénomènes thermiques : remarque importante sur laquelle nous aurons à revenir à propos des corrections cryoscopiques.

Indépendamment de ces phénomènes thermiques, notons que d'une manière générale la fusion s'accompagne d'une aug-

mentation de volume et la solidification d'une diminution de volume, exception faite cependant pour divers corps et notamment pour l'eau, qui augmente de volume en se solidifiant.

Rappelons enfin pour mémoire que la pression atmosphérique influe sur les points de fusion et de solidification en abaissant le point de fusion ou en l'élevant, selon que les corps diminuent ou augmentent de volume par la fusion. C'est une donnée dont on peut avoir à tenir compte dans des expériences de haute précision, mais les variations qu'elle entraîne sont d'un ordre tel qu'elles sont dans la pratique absolument négligeables.

2. POINT DE CONGÉLATION DES SOLUTIONS. Chacun sait que si l'eau pure se congèle à 0° , il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit d'une solution saline ; c'est une notion qui remonte à l'époque de l'invention du thermomètre, et dès 1788, un médecin militaire anglais, *BLAGDEN* avait démontré et formulé dans une loi qui porte son nom que, dans beaucoup de cas, l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute.

En 1840 les travaux de *DESPREZ* et plus tard ceux de *ROSETTI* confirmèrent en partie ces données mais déjà firent voir que si certains corps suivent d'une manière approchée la loi de *Blagden*, d'autres au contraire présentent des abaissements tout à faits irréguliers.

En 1862 des recherches plus étendues de *Rüdorff*, reprises en 1872 par *de Coppet* et en 1875 par *Guthrie* permirent de formuler les conclusions suivantes :

1° La loi de *Blagden* est exacte pour certains sels, tels que les chlorures de potassium et d'ammonium.

2° Pour d'autres sels (chlorure de calcium, sulfate de soude) le rapport du point de congélation Δ à la quantité p de sel dissous croît toujours avec p .

3° Enfin certains sels, parmi lesquels le plus répandu, le chlorure de sodium, ne peuvent être rangés dans aucune des catégories précédentes.

Malgré ces travaux la lumière n'était pas encore faite, et il faut arriver jusqu'à 1885, époque à laquelle parurent les travaux de M. Raoult pour trouver la question résolue. C'est en effet au professeur de Grenoble que la science est redevable de la méthode à laquelle il a donné le nom de *cryoscopie* (de *κρυος*, *σχοπεω*) (examen de la glace) méthode dont il a déterminé les lois et imaginé les appareils.

Nous rappellerons brièvement ces travaux, qui sont indispensables à connaître, mais auparavant il nous faut distinguer les solutions, au point de vue de leur congélation, en solutions concentrées et en solutions étendues car elles se comportent tout différemment.

En effet si on soumet à un refroidissement énergique une solution *concentrée* d'un sel, de chlorure de sodium par exemple, on observe à mesure que la température s'abaisse la formation de cristaux formés par un hydrate de chlorure de sodium $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. En même temps que le dépôt de ces cristaux augmente, la *liqueur perd de sa concentration*. Lorsque la température est tombée à -22° la solution possède exactement la composition $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et à ce moment elle se prend en masse.

Si au contraire on refroidit progressivement une solution *étendue*, on observe encore la formation de cristaux, mais de cristaux de glace pure, sans trace de sels, comme l'avaient déjà remarqué Tyndall et Faraday, et la liqueur se concentre de plus en plus. Lorsque la température tombe à -22° , on ne peut plus concentrer la liqueur et le refroidissement n'aura plus d'autre effet que de déterminer sa congélation en masse ; les cristaux qui se forment à cette température ont même compo-

sition que la solution et cette composition est précisément exprimée comme précédemment par la formule $\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Tout se passe donc comme si à cette température la solution était saturée non plus de sel mais de solvant.

Pour expliquer ces faits curieux M. Guthrie, avait admis l'existence d'un hydrate de congélation à 10 molécules d'eau, appelé par lui *cryohydrate*, solide à 22° et subissant à cette température la fusion aqueuse que certains hydrates définis, tels que l'acide borique par exemple, ne subissent qu'à une température plus élevée.

Cette interprétation fut critiquée par PFAUNDLER qui fit remarquer que les cryohydrates ne devaient être qu'un mélange de glace et de sel ; cette opinion a été confirmée en 1895 par M. PONSOT et à la même époque par BOGORODSKY. Les cryohydrates sont donc des mélanges de sels solides et de glace pure, comme l'a révélé l'examen microscopique des circonstances de leur formation. En opérant sur des dissolutions de sels colorés (permanganate de K., sulfate de cuivre, bichromate de K., ces auteurs ont nettement distingué, au moment où la solution se congèle, la formation de cristaux de glace pure, et peu après la formation de cristaux colorés de permanganate, de sulfate, etc.

Pour éviter toute confusion, M. PONSOT a proposé de remplacer le terme impropre de cryohydrate par celui de *cryosel*, qui n'évoque que l'idée de mélange.

De nos jours la preuve de ce fait a été bien démontrée par la considération des courbes de solubilité. Cette démonstration nous entraînerait trop loin ; qu'il nous suffise de dire qu'à la température ordinaire, les solutions donnent en réalité deux courbes de solubilité distinctes : l'une, la courbe de solubilité ordinaire, correspond à la dissolution saturée du corps dissous, l'autre au contraire correspond à la dissolution saturée

du solvant. Ces deux courbes se rencontrent en un point (*point anguleux*) dont la température coïncide avec la solidification du mélange et qui se caractérise par ce fait qu'il représente, de tous les mélanges d'eau et de sel, celui dont le point de fusion est le plus bas : un tel mélange est appelé eutectique ἐὺ. πικτόν (qui se dissout bien) et son point de fusion est constant. (THOMAS, *loc. cit*).

Ainsi s'expliquent les faits d'expérience pour lesquels on avait admis d'abord l'hypothèse des cryohydrates : pour nous, ce que pratiquement nous devons retenir de cette démonstration, c'est :

1° que lorsqu'on parle de la congélation d'une solution et on le dit couramment, on s'exprime d'une façon incorrecte puisque ce n'est pas la solution qui se congèle, mais le solvant :

2° que la température de congélation d'une solution aqueuse comporte deux définitions :

a) *Le point cryoscopique*, température du début de la solidification, à laquelle le résolvant pur se solidifie ;

b) *Le point cryohydratique*, température de la fin de la congélation à laquelle le cryosel se solidifie. (DASTRE, *loc. cit.*).

Pour que le solvant pur se solidifie au début de la congélation, il faut donc que s'accomplisse au sein de la solution un travail préalable qui sépare au moins partiellement le dissolvant du corps dissous : il y a là un phénomène de dissociation moléculaire variable avec les molécules en présence, phénomène qui se traduit par une absorption de chaleur et précisément par l'abaissement du point de congélation.

Nous pouvons donc maintenant définir le *point cryoscopique* la différence entre le point de congélation t du solvant pur (0° pour le cas des solutions aqueuses) et le point de congélation t_1 de la solution quand celle-ci commence à se solidifier.

Cet abaissement cryoscopique ($t-t_1$) se représente communément par Δ .

3. — LOIS GÉNÉRALES DE LA CRYSCOPIE : 1^{re} LOI (*Loi de Blagden*).

L'abaissement du point de congélation d'une solution est proportionnel au poids de la substance dissoute, le volume de la solution restant le même.

Ce qu'exprime la relation $\frac{\Delta}{P} = \text{constante}$.

Nous avons eu l'occasion de dire, et nous reviendrons bientôt sur ce point pour le préciser, que cette loi comme les suivantes d'ailleurs, est inexacte pour un certain nombre de solutions. Raoult en poussant plus loin l'étude de cette loi a recherché l'abaissement du point de congélation produit par 1 gramme d'une substance quelconque dans 100 gr. du dissolvant et appelé cette quantité *A coefficient d'abaissement*.

En multipliant cette valeur A par le poids moléculaire M du corps dissous, on obtient une valeur T appelée par Raoult *abaissement moléculaire* de congélation et qui exprime l'abaissement du point de congélation pour une molécule de la substance considérée dissoute dans 100 gr. de dissolvant ce qu'exprime :

$$MA = T \quad (1).$$

Or pour un même dissolvant, il se trouve que tous les corps dissous produisent le même abaissement moléculaire de congélation (loi de Raoult).

On peut exprimer la valeur de A en fonction de Δ et du poids P du corps dissous.

En effet si P grammes ont donné un abaissement Δ , 1 gramme de ce corps donne $\frac{\Delta}{P}$. Donc $A = \frac{\Delta}{P}$

En reportant cette valeur de A ainsi exprimée dans la formule (1) nous aurons :

$$M \frac{\Delta}{P} = T \text{ ou } \frac{\Delta}{P} = \frac{T}{M} \quad (2)$$

ce qui indique bien que Δ est proportionnel à P, c'est-à-dire

que l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la concentration de la solution.

T étant connu par l'expérimentation une fois pour toutes, M étant donné par la formule chimique du corps dissous, Δ étant fourni par la cryoscopie, il est dès lors facile de calculer P, c'est-à-dire la concentration de la solution, à l'aide de la formule

$$P = \frac{\Delta M}{T}$$

2^e Loi. — Pour un même dissolvant, l'abaissement du point de congélation de 2 solutions de volumes égaux est le même si les poids des substances dissoutes sont entre eux comme les poids moléculaires de ces substances.

D'où cette déduction importante que deux solutions qui ont même point cryoscopique sont équimoléculaires.

Le point cryoscopique dépend donc non de la nature, mais uniquement du nombre des molécules dissoutes.

3^e Loi. — Quand plusieurs substances se trouvent dans une dissolution, l'abaissement total du point de congélation est le total des abaisséments propres à chaque substance.

Ces lois fondamentales montrent que la dépression cryoscopique est indépendante de la nature du corps dissous et de la nature du dissolvant ; elle ne dépend que du nombre des molécules de l'un et de l'autre ; c'est une propriété moléculaire et non spécifique, analogue aux propriétés osmotiques et tonométriques.

Les physiciens-chimistes donnent à ces propriétés le nom de propriétés *additives* ou *colligatives* parce qu'elles sont indépendantes de la nature des corps. De tels phénomènes n'ont de sujétion à aucun des paramètres physiques qui règlent la grandeur des autres phénomènes : poids spécifique, densité, cha-

leur spécifique, mais seulement au nombre de molécules ou plus généralement de particules qu'un corps présente dans un espace donnée. Toutes les propriétés des solutions dépendent de la concentration moléculaire : point de congélation, point d'ébullition, pression osmotique, pouvoir conducteur, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, sont autant de propriétés colligatives ; l'une quelconque d'entre elles et une somme d'effets où chaque molécule participe également et dont la valeur par conséquent ne dépend que du nombre des participants.

Telle est la conclusion philosophique des études poursuivies depuis quinze ans par les physiciens chimistes ; cependant ce principe si général qui attribue tant de vertu au seul nombre des molécules, qui en fait découler tant de phénomènes et sortir tant de mesures précises est encore très discuté et un grand nombre de physiciens l'envisagent comme une hypothèse plus ou moins féconde.

A la vérité la sujétion exclusive des divers phénomènes colligatifs au seul nombre des molécules n'a pas été établie avec une rigueur expérimentale, mais on peut l'admettre comme une vérité provisoire ou comme une première approximation qui permet de comprendre l'intérêt qui s'attache à la cryoscopie (DASTRE *loc. cit.*).

3. ANOMALIES CRYOSCOPIQUES. Les lois générales de la cryoscopie, telles que nous les avons énoncées, souffrent de nombreuses exceptions, surtout lorsqu'on considère les solutions aqueuses et étendues de sels électrolytiques. Or ce sont précisément de telles solutions qui forment la base de toutes les humeurs organiques.

1° *La loi de proportionnalité entre le Δ d'une solution et la concentration moléculaire* (loi de Blagden) n'est pas vérifiée pour les solutions étendues ; dans ces cas l'abaissement du

point de congélation est plus considérable que ne le fait prévoir la loi ; il semble par conséquent que dans la solution étendue, il y ait plus de molécules que dans une solution concentrée, fait paradoxal au premier chef. Nous verrons bientôt, en étudiant, l'hypothèse d'Arrhénius comment s'explique cette anomalie ; disons toutefois que cette cause d'erreur est pratiquement négligeable puisque la différence observée ne dépasse pas $1/60$ de degré dans les solutions organiques.

2° La loi d'après laquelle l'abaissement du point de congélation et par suite la concentration moléculaire sont indépendants des poids moléculaires des substances dissoutes, et donc de leur nature, n'est pas rigoureusement exacte avec l'eau pour dissolvant ; dans ce cas la formule générale :

$$M A = T = \text{constante}$$

n'est vraie qu'à condition de donner à T des valeurs différentes suivant les corps dissous. Les substances minérales et organiques peuvent être réparties en catégories dont chacune représente un groupe de substances équivalentes au point de vue de l'abaissement cryoscopique de leurs solutions aqueuses.

Pour les *matières organiques* l'abaissement moléculaire est 18,5.

Les *sels minéraux* sont répartis par M. Raoult en 4 catégories suivant l'atomicité du métal et de l'acide :

a) Pour les sels de métaux monoatomiques à acide monobasique, l'abaissement moléculaire = 35.

(Tels sont NaCl, KBr, KI)

b) Pour les sels de métaux monoatomiques à acide bibasique ($\text{CO}_3 \text{K}_2$, $\text{SO}_4 \text{Na}_2$), $T = 40$.

c) Pour les sels de métaux diatomiques à acide monobasique (CaCl_2 , BaCl_2 .) $T = 45$.

d) Enfin un dernier groupe comprend les sels ne rentrant

dans aucune des catégories précédentes (métaux divalents à acide bibasique.)

3^e *La loi d'après laquelle l'abaissement du point de congélation d'une solution complexe représente la somme des abaisséments propres à chaque corps dissous* est également inexacte dans certains cas, principalement lorsque plusieurs de ces corps sont aptes à se combiner entre eux ou au dissolvant de manière à constituer au sein de la solution des molécules plus condensées au détriment de leur nombre ou des hydrates à poids moléculaire variable. Toutefois les erreurs introduites de ce chef sont minimales et ne dépassent pas quelques centièmes de degré (0,02).

Les deux anomalies fondamentales des *pseudo-solutions* (solutions aqueuses d'électrolytes) c'est-à-dire l'anomalie d'infraction à la loi des concentrations de Blagden et l'anomalie de majoration de l'abaissement moléculaire disparaissent si l'on admet *l'hypothèse de Svannte Arrhénius*. Celle-ci suppose le sel partiellement dissocié en ions de manière à augmenter le nombre des molécules actives, chaque particule agissant comme une molécule dans l'abaissement du point de congélation. On conçoit que cette hypothèse fasse rentrer les pseudo-solutions dans la règle commune en leur conférant une constitution spéciale : plus la dissociation électrolytique est complète, plus il y a d'ions libres dans la solution et plus par conséquent l'abaissement du point de congélation sera considérable ; mais comment définir le *degré d'ionisation* des solutions, en d'autres termes comment savoir quelles sont les molécules restées entières et les ions rendus libres dans la solution, dans quelle proportion les molécules primitives ont subi la dissociation ? Bien que nous n'ayons pas à nous occuper dans ce travail de la dissociation électrolytique, quelques définitions s'imposent. On appelle *degré de dissociation ou d'ionisation* le

rapport qui existe entre le nombre des ions libres et celui des molécules entières, ou ce qui revient au même, de tous les éléments si la dissociation était complète. On appelle *coefficient de dissociation* le rapport des particules autonomes (ions libres et molécules non dissociées) au nombre des molécules chimiques existant avant la dissociation. Des procédés dans le détail desquels nous ne pouvons entrer permettent de calculer le *degré d'ionisation* des solutions.

S. Arrhénius a résumé sa théorie dans les conclusions suivantes.

1° La décomposition des sels en ions est réelle ;

2° Dans les solutions de concentration ordinaire, cette dissociation est seulement partielle ; elle devient complète pour une solution infiniment diluée ;

3° Les ions partagent avec les molécules la propriété d'abaisser le point de congélation des solutions, chaque particule produisant pour son compte l'abaissement moléculaire normal.

4° Les ions partagent avec les molécules la propriété d'abaisser la tension de vapeur des solutions étendues (tonométrie) au même titre que les molécules entières.

5° Les ions jouissent de la propriété de transporter l'électricité à travers les solutions, tandis que les molécules ne possèdent pas cette propriété.

M. Raoult pour expliquer les mêmes faits avait émis l'*hypothèse des abaissements partiels* ; en supposant le corps décomposé en ses éléments électro-chimiques, il attribuait des valeurs différentes à ces éléments, selon leur sens et leur valence, et par un simple calcul obtenait des nombres très approchés de ceux que donne l'observation.

Ce serait sortir de notre cadre que de nous étendre sur les arguments propres à appuyer ces théories, comme de discuter

les objections qui leur ont été faites. Disons seulement que ces objections forment un ensemble d'arguments qui a déterminé un certain nombre de physiciens à rejeter la théorie de l'ionisation et à n'accorder par suite à la cryoscopie des solutions diluées d'électrolytes qu'une confiance relative (PONSOT, CHRONSTCHOFF, MENDELEEF). Pour ces auteurs les propriétés des solutions ne seraient pas seulement additives : celles-ci auraient chacune un coefficient d'action différent suivant les catégories de corps (théorie des *modules*).

Quoiqu'il en soit, l'hypothèse d'Arrhénius paraît à l'heure actuelle la meilleure explication des faits observés ; la théorie des modules n'a pu être encore basée sur des expériences précises. L'avenir décidera de la valeur de ces vues et nous apprendra si la conception d'Arrhénius et de l'école physico-chimique, qui attribue tout à l'unité moléculaire et rien à sa spécificité, est ou n'est pas trop absolue et s'il faut ou non, avec d'autres physiciens, la corriger en y faisant intervenir la nature des corps, c'est-à-dire en y joignant la notion de spécificité par catégorie. (DASTRE, *loc. cit.*).

4. APPLICATION À LA BIOLOGIE DES LOIS GÉNÉRALES DE LA CRYOSCOPIE. — S'il est vrai que les lois de la cryoscopie ont pu être posées grâce à l'étude de solutions relativement simples, la preuve n'a pas encore été faite qu'elles soient applicables à des solutions aussi complexes, et disons-le, aussi mal connues que les liquides organiques. Bien au contraire, de multiples considérations semblent faire présumer qu'une telle application n'est pas susceptible d'une exactitude même approximative : outre les anomalies, dûment démontrées, inhérentes à la nature du dissolvant, au faible degré de concentration et à la complexité des solutions humorales, on peut supposer avec quelque vraisemblance que l'hétérogénéité et l'instabilité des substances dissoutes, leur tendance à réagir spontanément ou sous l'action d'en-

zymes à fonctions diverses, soit entre elles, soit vis-à-vis du dissolvant, constituent autant de causes capables de modifier à tout moment la concentration moléculaire et par suite de faire varier le point cryoscopique.

C'est une notion dont il n'a peut-être pas suffisamment tenu compte, et nombre d'auteurs paraissent s'être un peu trop pressés de généraliser les données cryoscopiques, sans se demander si les conditions spéciales aux liquides organiques autorisaient de leur appliquer, en toute rigueur, les faits d'expérience qui avaient été établis pour des dissolutions définies de principes immédiats. Et il semble bien à l'heure actuelle que des expérimentateurs bien intentionnés, mais souvent peu familiarisés avec les notions de physique biologique, aient raisonné hâtivement, par à peu près, et demandé à la méthode plus qu'elle n'était capable de donner, (CHANOZ *loc. cit.*).

Déjà, en 1897, au cours d'intéressantes discussions soulevées à la Société chimique de Paris à la suite des publications de Winter, Béchamp s'était élevé contre le principe de cette assimilation hâtive entre des solutions simples de principes définis et les liquides organiques, qui varient d'un sujet à l'autre et pour le même sujet d'un moment à l'autre sous l'influence de facteurs multiples et spécialement des enzymes qui sont les agents de leurs transformations.

Il est vraisemblable que ces variations expliquent en partie les divergences observées par les auteurs, aussi bien que les erreurs résultant de défauts de technique ou de constantes thermométriques.

A la même époque et dans la même assemblée, Ponsot avait également critiqué l'application à la biologie des données cryoscopiques et émis l'opinion que les conséquences des recherches entreprises sur la congélation des liquides organiques lui paraissaient tirées de résultats bien peu solidement établis ;

il avait notamment fait observer que deux solutions ayant même Δ ne sont pas généralement équimoléculaires et que deux solutions ayant même Δ dans une condition de pression donnée sont en équilibre osmotique sous cette pression à la température de congélation, mais ne le sont pas généralement à toutes les températures et en particulier à la température de l'organisme.

Toutes ces objections ont été réfutées en bloc par Winter et Parmentier qui admettent, qu'en dépit des variations incessantes qui se produisent au sein des liquides organiques, « la concentration moléculaire reste constante grâce à une compensation particulière qui dérive de l'harmonie générale des fonctions chez les êtres vivants, harmonie nécessaire au maintien des caractères de l'individualité et de l'espèce, et qui ne peut se concevoir et se réaliser que parce que ces fonctions se limitent elles-mêmes ».

Nous verrons plus loin ce qu'il faut entendre par la constance de la concentration moléculaire des humeurs et que c'est là une notion très relative, mais dès à présent il ne nous paraît pas inutile de faire observer que cette théorie vitaliste, qui semble procéder d'une métaphysique confuse et que Parmentier et Winter élèvent au rang d'une loi biologique, repose malheureusement sur un fait controuvé : la prétendue identité de la concentration moléculaire des différents liquides organiques. Nous reviendrons sur ce sujet à propos de la comparaison du lait et du sérum sanguin envisagés au point de vue cryoscopique, et nous ferons voir que les variations dans la composition des humeurs et en particulier des liquides de sécrétion doivent être rationnellement rapportées, d'une part à l'activité histochimique des glandes et aux phénomènes d'absorption, d'autre part au mécanisme régulateur de la composition sanguine ; on ne conçoit donc pas bien pourquoi ces auteurs font intervenir une entité mystérieuse, une force vitale dans l'explication des

phénomènes régis uniquement par les lois physiques de l'osmose, et force nous est de reconnaître que cette hypothèse des propriétés vitales des humeurs apparaît comme une interprétation d'un caractère purement spéculatif et n'explique en somme rien des phénomènes biologiques.

Ces réserves faites, constatons encore qu'on ne tient pas compte dans l'application de la cryoscopie aux liquides organiques, des exceptions que nous avons signalées ; on ne fait pas en général le calcul de la concentration moléculaire (1), on considère Δ comme exprimant directement le nombre de molécules en solution dans un volume donné du dissolvant et on admet que deux solutions ayant même Δ sont équimoléculaires ou mieux équiparticulaires, (2) et par là-même iso-osmotiques, isotonométriques, etc., ce qui en toute rigueur n'est qu'une approximation mais qu'on peut admettre comme suffisante pour la température où s'accomplissent les phénomènes vitaux (DASTRE, *loc. cit.*).

(1) Du point de congélation d'une solution on tire facilement la concentration moléculaire puisque Δ est sensiblement proportionnel à la concentration.

Ainsi une solution aqueuse renfermant 1 mol. gr. de substance par litre de solution possède un abaissement de 1.85 ; une solution contenant n gr. de substance aura un abaissement de $n \times 1,85$; il suffit donc pour calculer la concentration moléculaire d'une solution de diviser Δ par 1,85 (Ostwald).

Du nombre de molécules contenues dans un litre de solution, on peut évaluer la pression osmotique d'après la formule

$$\pi = 22,35 (1 + 0,000367 t) n \text{ atm.}$$

De laquelle t représente la température et n le nombre de molécules par litre à la température de congélation 0° la formule devient

$$\pi = 22,35 \times n \text{ atm.}$$

En prenant pour valeur de $n \frac{\Delta}{1,85}$ on a

$$\pi = 22,35 \times \frac{\Delta}{1,85} = 12,1 \times n \text{ atm.}$$

(2) Il vaut mieux dire solutions équiparticulaires et non équimoléculaires parce qu'il s'agit non seulement des molécules chimiques mais de tous les éléments libres dans la solution ayant même signification qu'une molécule, de quelque nature qu'ils soient : véritables molécules chimiques simples et entières, ions libres, molécules géminées, condensées ou combinées à des molécules du solvant. Toutes ces particules hétérogènes exercent individuellement au même titre et avec une égale énergie les actions additives et M. Raoult pour éviter leur énumération, les a appelées *monades* (DASTRE).

CHAPITRE III

TECHNIQUE CRYOSCOPIQUE

1. Principaux appareils usités. Marche d'une détermination. —
2 Précautions à prendre. — 3. Corrections cryoscopiques.

1. Le principe de la technique cryoscopique est des plus simples ; pour faire une détermination, il suffit d'avoir un thermomètre sensible donnant le $1/100$ ou même le $1/50$ de degré et un mélange réfrigérant. Le liquide à cryoscooper est versé dans un tube à essai court appelé *tube laboratoire*, le thermomètre est placé au sein du liquide avec un agitateur en spirale enroulé autour de la cuvette du thermomètre ; le tout est porté dans le mélange réfrigérant, composé le plus ordinairement de glace pilée et de sel.

Tel est l'appareil-type qu'on peut improviser partout ; la conduite de l'opération est elle-même des plus faciles : il suffit d'observer attentivement l'échelle thermométrique qui sous l'influence de la réfrigération, s'abaisse progressivement ; lorsque la colonne de mercure est descendue au-dessous du point de congélation, on agite continuellement et au besoin on projette dans le liquide surfondu un fragment de glace ; la congélation se produit aussitôt ; en même temps la colonne de mercure remonte et se fixe en un point qui est le point cryoscopique Δ du liquide examiné.

Le temps pendant lequel la colonne reste fixe varie suivant

le degré de concentration du liquide: il peut atteindre 10 minutes avec les solutions très étendues et se réduire à 1/2 minute avec les solutions concentrées ; en tous cas on a tout le temps de faire la lecture avec exactitude.

L'appareil de *Beckmann*, construit sur ces données, est un des plus couramment employés. Le tube laboratoire contenant la solution est formé d'un grand tube à parois assez épaisses pour être résistantes et muni vers son tiers supérieur d'une tubulure qui facilite l'introduction du liquide à cryoscooper et de la parcelle de glace qui fera cesser la surfusion. La partie du tube située au-dessous de la tubulure représente un volume de 25 cc. environ. Le tube laboratoire est entouré dans sa partie inférieure, d'un second tube en verre plus large, l'espace compris entre les parois des deux tubes constituant une chemise d'air. Le thermomètre et l'agitateur en spirale sont fixés au tube laboratoire par l'intermédiaire d'un bouchon et le système est placé dans un verre à batterie de dimensions convenables, fermé par un couvercle percé d'un trou au centre.

Il est avantageux que le récipient porte une tubulure d'évacuation à sa partie inférieure ; ce dispositif permet de vider de temps à autre le liquide fondu qui s'accumule au fond du vase lorsque, dans de longues séries d'expériences, il faut renouveler le mélange réfrigérant.

Pour effectuer une détermination cryoscopique, soit à l'aide de l'appareil de *Beckmann*, soit à l'aide d'un appareil de fortune basé sur le même principe, il est bon, lorsqu'on n'utilise pas fréquemment son appareil, de commencer par déterminer le point de congélation de l'eau distillée ; pour cela l'éprouvette est remplie aux 2/3 d'eau distillée, munie du thermomètre et de l'agitateur et placée dans le second tube contenant un liquide approprié ou seulement une chemise d'air ; tout le système est plongé dans le bain réfrigérant ; on observe la colonne

thermométrique qui baisse progressivement et tombe bientôt au-dessous de zéro ; on agite régulièrement ; en général on dépasse de plusieurs degrés le point de congélation ; on introduit alors par la tubulure une parcelle très petite de glace, la surfusion cesse et le thermomètre remonte, brusquement d'abord, puis plus lentement jusqu'à un point maximum où il reste stationnaire ; le point lu t est le point de congélation de l'eau pure. On répète la même opération avec la solution à cryoscooper ; on obtient ainsi un second chiffre t_1 , point de congélation de la solution ; la différence $t-t_1$ représente l'abaissement du point de congélation Δ .

Pour opérer dans de bonnes conditions, il est nécessaire d'obtenir une faible vitesse de refroidissement ; celle-ci ne doit pas être de plus de 1 degré en 5 minutes. Pour y parvenir il est bon d'interposer entre le tube laboratoire et le mélange réfrigérant une couche d'un liquide dont la température de saturation soit intermédiaire entre celles du réfrigérant et du liquide à cryoscooper ; une couche d'alcool, d'eau glycinée ou simplement d'air remplit ces conditions.

D'autre part la constance de la température du mélange réfrigérant a, pour des déterminations précises, une certaine importance. Jusqu'à ces dernières années, on employait des mélanges, donnant des températures de -4° ou -5° de sorte que si l'on n'y prenait garde, la surfusion pourrait atteindre une valeur assez considérable. Les recherches de *Nerst et Abbeg* ont montré que l'emploi de températures aussi basses pouvait occasionner des erreurs variables avec le degré de surfusion et qu'il fallait autant que possible choisir des mélanges tels que la température ne puisse descendre que de quelques dixièmes de degré au-dessous du point de congélation. Par contre, cette méthode a l'inconvénient de nécessiter la projection systéma-

tique d'une parcelle de glace, ce qui peut avoir des inconvénients lorsqu'on opère sur de faibles quantités de liquide (1).

On a songé, pour obtenir une réfrigération constante, à remplacer les mélanges réfrigérants par l'évaporation d'un liquide volatil, comme l'éther sulfurique ou le sulfure de carbone.

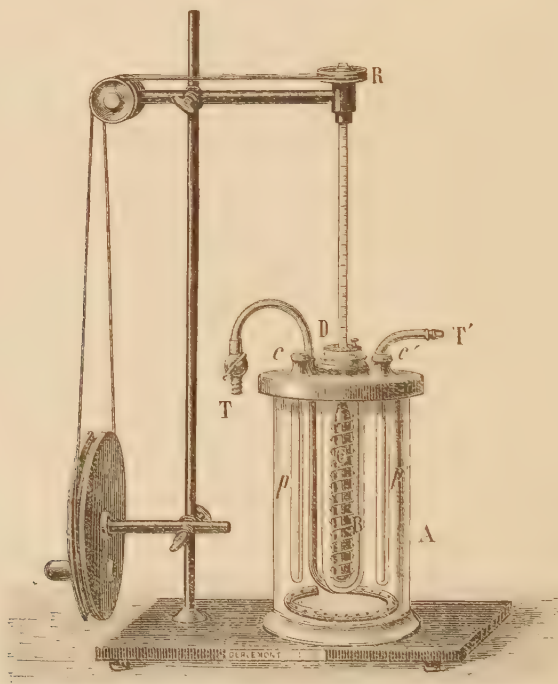


Fig. 2.

L'appareil de *Raoult* (fig.2) est construit d'après ce principe; la réfrigération y est obtenue par l'évaporation du sulfure de carbone traversé par un courant d'air sec ; l'évaporation peut être graduée en réglant la vitesse de courant d'air et on obtient ainsi une température convenable et constante.

(1) Dans nos expériences, nous avons constaté que la projection d'un fragment de glace ou d'un cristal isomorphe constituait une cause d'erreur plus considérable, pour un volume de 10 cc. qu'une surfusion de plusieurs degrés.

L'agitation se fait mécaniquement par une toile de platine enroulée autour du réservoir du thermomètre auquel on imprime un mouvement de rotation autour de son axe au moyen d'un système de transmission par poulies et engrenages. La lecture se fait à distance au moyen d'un cathétomètre.

Grâce à cet appareil de haute précision, M. Raoult a pu déterminer le point cryoscopique de solutions infiniment diluées avec une approximation de $1/500^{\circ}$ c. de degré. Malgré tout quelques causes d'erreurs subsistent encore, qui proviennent notamment du réchauffement du liquide par l'agitation continue et le rayonnement.

Pour éliminer toutes les causes d'erreur M. Ponsot a imaginé un appareil beaucoup plus compliqué, avec agitateur alternatif et gaine de glace que nous ne décrirons pas et avec lequel il a fait, ainsi que M. Leduc, de nombreuses et très précises déterminations.

Nous ne pouvons non plus entrer dans le détail des discussions savantes qui se sont élevées entre MM. Raoult et Ponsot à propos de ces mesures cryoscopiques de précision : elles ont fait l'objet de nombreux mémoires et amené entre les auteurs un échange de notes auxquelles nous renvoyons.

L'appareil de *Claude et Balthazard* (fig. 3), imaginé par ces auteurs au cours de leurs recherches sur la cryoscopie des urines est une simplification de l'appareil de Raoult. Il se compose essentiellement d'un récipient en verre A soigneusement bouché et rempli d'éther ou de sulfure de carbone, et d'un flacon à acide sulfurique B supportés par une planchette et fixés au moyen de cales.

L'évaporation du liquide se fait par un courant d'air qui, desséché dans le flacon B, est aspiré par une trompe à eau reliée à la tubulure C ; la réfrigération s'obtient de la sorte assez rapidement.

Le liquide à cryoscooper est placé dans le tube laboratoire *a* qui est lui-même disposé dans un manchon rempli d'alcool, servant de conducteur entre le vase réfrigérant et le liquide à

congeler. Le thermomètre et l'agitateur-spirale sont immergés dans le liquide. Le flacon A doit être rempli d'éther jusqu'aux deux tiers de sa hauteur ; le liquide à cryoscooper — 10 cc environ — doit immerger complètement le réservoir du thermomètre et le niveau de l'alcool dans le manchon *b* doit être situé un peu plus bas que le niveau du liquide dans le tube *a*.

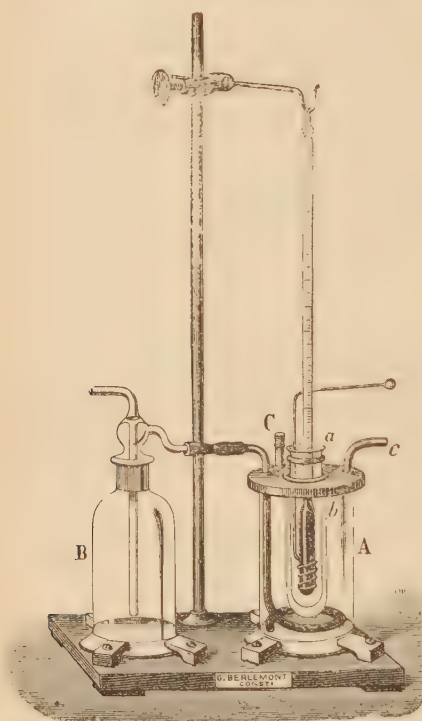


Fig. 3.

L'appareil étant en place et relié à la trompe on ouvre le robinet d'amenée d'eau ; l'appel d'air commence et en même temps la réfrigération. On règle la vitesse de refroidissement

suivant l'intensité du barbotage dans le flacon dessécheur *B*.

On observe la colonne thermométrique en agitant pour répartir le froid dans toute la masse. Lorsqu'on a dépassé le point de congélation, la solution ne se congèle pas, mais reste en surfusion, le mercure continuant à descendre jusqu'à — 3° ou — 4° puis brusquement la congélation se produit et la colonne remonte jusqu'à un point maximum où elle reste sta-

tionnaire assez longtemps (1). La température lui correspond, après correction du zéro, à l'abaissement Δ du liquide examiné.

Pour diminuer la surfusion, on a conseillé de projeter dans

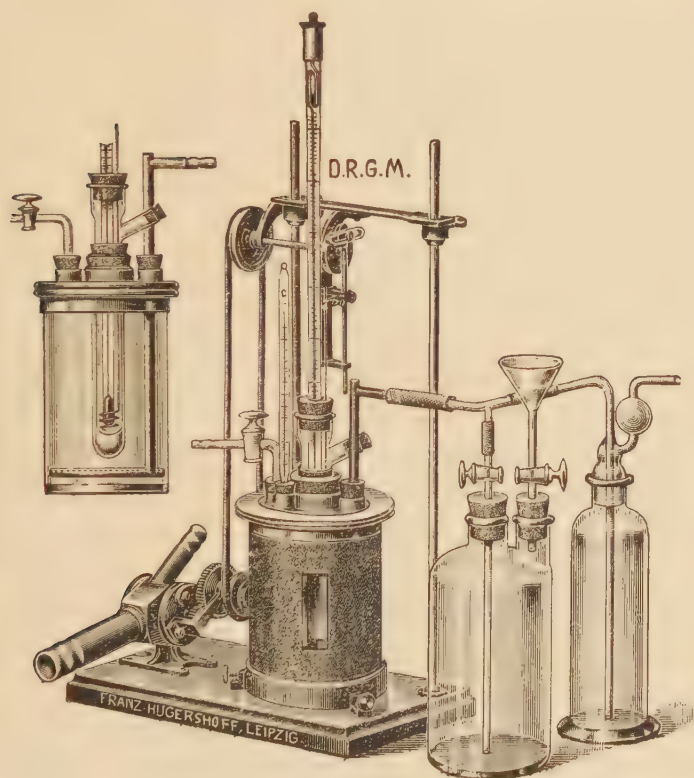


Fig. 4.

le liquide un petit fragment de givre déposé sur les parois du vase refroidisseur (2).

(1) Dans les conditions où nous avons opéré, la fixité de la colonne de mercure se maintenait pendant 5 à 6 minutes environ.

(2) Nous n'avons que rarement observé la formation de givre ; le plus souvent il ne se déposait que des gouttelettes d'eau condensée. D'autre part la projection de fragment de glace ou de cristaux isomorphes a été cause d'erreurs sensibles de concentration, en sorte que nous avons renoncé à tout artifice ayant pour but de vaincre la surfusion.

Cet appareil, très commode et suffisamment précis pour les liquides organiques est celui dont nous nous sommes servi pour toutes nos déterminations.

Tout récemment un nouvel appareil, imaginé par le professeur GILSON a été construit (fig. 4). Bien qu'aucun principe nouveau n'intervienne dans son fonctionnement et qu'il emprunte ses détails aux divers appareils déjà existants, nous le décrirons brièvement.

Le principe de Raoult, ou refroidissement par évaporation de l'éther est conservé, ainsi par le thermomètre et le tube de Beckmann ; un plateau en fonte supporte une turbine à eau et un récipient en verre de Bohême placé dans un revêtement en ébonite que l'on peut fixer au moyen de vis calantes ; le vase refroidisseur est entouré de feutre et fermé par un couvercle en deux morceaux muni de quatre trous : un au centre par lequel passe un tube cylindrique en verre dans lequel vient s'ajuster le tube de Beckmann muni de son thermomètre et de son agitateur en spirale ; deux trous par lesquels passent les tubes à air, reliés à la trompe et au flacon dessécheur ; enfin un dernier trou par lequel pénètre un thermomètre ordinaire plongeant dans le liquide réfrigérant. Le système agitateur comprend une turbine à eau transmettant, par une combinaison d'engrenages, de poulies et d'excentriques, un mouvement alternatif à l'agitateur-spirale ajusté à la hauteur voulue et fixé par une pince.

M. WINTER préoccupé d'éviter les causes d'erreurs provenant des modifications de température qui se produisent au cours de la congélation, suivant la quantité de glace formée par rapport à celle de dissolvant non congelé s'est efforcé de rechercher si par un moyen simple il ne serait pas possible de trouver un rapport entre glace et liquide tel qu'à partir de ce moment des modifications même notables de ce rapport

n'entraînaient que des variations très petites de la température du milieu ; il a été ainsi amené à introduire dans la technique cryoscopique un tour de main assez délicat ; il se sert de l'appareil de Beckmann simplifié : (fig. 5) l'éprouvette contenant

le liquide, préalablement refroidie dans l'eau glacée est portée dans le mélange réfrigérant sans interposition de couche intermédiaire, on y assujettit le thermomètre et l'agitateur spirale et on agite fréquemment jusqu'à ce que la colonne thermométrique s'arrête, soit après une surfusion quelconque, soit sans surfusion. On note le point d'arrêt du thermomètre et on le considère comme un repère inférieur voisin ou point cherché.

Pour l'eau distillée ce repère coïncide avec le point exact et répond au zéro du moment, à la surfusion près.

Pour les dissolutions il faut procéder à une rectification de cette première notion qui donne toujours et à *fortiori* dans le cas où le liquide a surfusé, une température trop basse en raison de

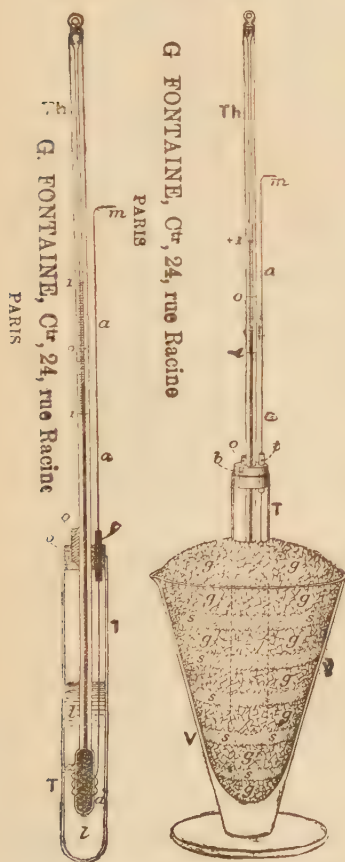


Fig. 5.

l'excès de glace fourni.

Pour cela on retire le tube de l'air réfrigérant et on l'échauffe doucement en manœuvrant l'agitateur ou même si le mercure tarde à monter, en le prenant quelques instants dans la main

gauche et en agitant de l'autre main. On fait ainsi et très rapidement fondre la majeure partie de la glace fournie. Dès que la colonne de mercure s'est relevée de 3 ou 6 centièmes de degré, on cesse de l'échauffer à la main tout en continuant l'agitation ; si elle tend aussitôt à monter davantage ou ne redescend pas de suite de 2 ou 3 centièmes, c'est qu'on touche à la limite de la glace. On replonge aussitôt l'éprouvette dans le réfrigérant pour éviter la fusion totale des cristaux et on observe attentivement la chute du mercure tout en agitant à raison d'environ 2 coups d'agitateur par seconde. En quelques secondes le mercure redescendu se fixe. On s'en aperçoit à ce que 2 ou 3 coups d'agitateur ne font plus varier la colonne mercurielle ; on cesse aussitôt toute agitation et on lit.

Après une minute ou deux d'attente on fait une nouvelle lecture : la colonne n'aura pas bougé ; parfois quoique très exceptionnellement, elle se sera relevée d'un demi ou d'un centième vers le zéro ; on prendra définitivement la dernière température lue.

Comme on voit, ce procédé complique la méthode et rend l'opération très délicate ; il nous a paru d'ailleurs donner les mêmes résultats sur la technique habituelle.

Enfin pour éviter le calcul de correction du zéro, M. Winter a imaginé de se servir d'un thermomètre ne portant pas de graduation sur la tige mais muni d'une échelle mobile (fig. 6) portée par une armature métallique fixée à demeure sur la tige du thermomètre. Sur l'un des montants T^2 de cette armature peut glisser une aiguille index i qu'une vis de pression permet d'y fixer en un point quelconque.

Sur l'autre montant T^1 peut se mouvoir une réglette graduée E dont le déplacement s'obtient en tournant dans le sens convenable un écrou moleté B placé à sa base et formant vis de rappel ; l'échelle ne doit être déplacée que pour suivre le

déplacement éventuel du zéro, au contraire l'aiguille est utilisée pour toutes les lectures de température.

Bien entendu l'usage de ce dispositif ne dispense pas de la détermination du point de congélation de l'eau distillée et supprime seulement le calcul de correction en permettant au zéro de l'échelle de suivre, à chaque vérification, les pérégrinations du zéro vrai donné chaque fois par l'eau distillée.

L'échelle est divisée en centièmes de degré, les chiffres 1, 2, 3, correspondent à 10, 20, 30 centièmes.

Tout récemment, *M. Balthazard* a fait construire un nouvel appareil utilisant la réfrigération par le chlorure de méthyle ; c'est un cryoscope ordinaire, dans le vase réfrigérant duquel sont amenées, par un raccord métallique, les vapeurs du chlorure de méthyle contenu dans un siphon de Vincent. Cet appareil présente l'avantage de ne pas nécessiter,

comme ceux où la réfrigération est obtenue par évaporation de l'éther, l'emploi d'une trompe à eau, qu'on n'a pas toujours sous la main, tandis qu'on peut se procurer facilement partout un siphon.

2. Précautions à prendre dans cette détermination cryoscopique.

—Quels que soient les appareils employés et la technique suivie, il importe de rendre aussi constantes que possible toutes les variables extérieures : avoir un réfrigérant à température constante, vérifier son thermomètre, opérer toujours sur des quantités de liquide égales et autant que possible, suffisam-

ment grandes ; de façon à ce que la quantité relative de glace formée dans le même temps soit aussi petite que possible ; agiter ce liquide continuellement et d'une façon uniforme, enfin opérer avec une surfusion aussi faible que possible si l'on ne doit pas faire la correction de surfusion.

Vérification du zéro. — Il n'est pas utile de vérifier le zéro du thermomètre à chaque détermination, mais il est indispensable de faire cette vérification de temps à autre et en principe avant chaque série de déterminations. On sait en effet qu'un thermomètre nouvellement construit subit incessamment pendant 2 ou 3 années successives, un retrait de substance qui a pour résultat de faire monter la colonne mercurielle en un point plus élevé que celui qu'il occupait lors de sa construction et qui correspondait au zéro du moment.

Peu variable d'un jour à l'autre, l'écart, au bout de quelques mois, peut atteindre plusieurs centièmes de degré et ne peut être négligé en cryoscopie, d'où la nécessité de déterminer de temps à autre, par une cryoscopie d'eau distillée la valeur du déplacement constaté et d'ajouter cette valeur à chacun des abaisséments obtenus pour les différents échantillons examinés.

Il va sans dire que si exceptionnellement le zéro vrai était au-dessous du zéro marqué il faudrait non plus ajouter la différence, mais la retrancher du chiffre lu.

Correction de surfusion. Nous avons vu en définissant ce phénomène que la surfusion s'accompagne de phénomènes thermiques ; quand il s'agit d'une solution, si pour une raison qui nous échappe, la surfusion a lieu, au moment où celle-ci cessera, il se formera tout d'un coup d'autant plus de glace que la température est descendue plus bas, et à ce moment le thermomètre montera non pas au point de solidification de la solution primitive, mais au point de solidification de ce qui

reste de cette solution après formation de la glace ; nous aurons donc une température trop basse et l'erreur sera d'autant plus considérable que la surfusion se sera prolongée davantage (1).

On conçoit donc qu'il y ait deux façons d'éviter cette erreur et d'obtenir le point de congélation vrai : ou bien réduire la surfusion à un minimum négligeable en employant un réfrigérant à température constante, réglé pour quelques dixièmes de degré au-dessous du point de congélation ou bien, pour une surfusion quelconque, faire la correction sur la valeur obtenue. Plusieurs méthodes ayant pour objet direct d'évaluer l'excès de concentration peuvent être employées, pour effectuer cette correction : nous n'entrerons pas dans ces détails qui relèvent de la cryoscopie de précision ; nous nous contenterons de renvoyer au mémoire présenté en 1897 par M. Ponsot à la Société chimique.

(1) Au cours de nos déterminations personnelles, dans les conditions où nous opérons, nous n'avons jamais observé, pour des surfusions différentes, des variations sensibles de Δ .

DEUXIEME PARTIE

APERÇU SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DU LAIT.

On peut d'une façon générale, définir le lait *une émulsion naturelle de matières grasses dans une solution aqueuse de sels de lactose et de substances albuminoïdes.*

Au point de vue de ses caractères physiques, le lait et plus spécialement le lait de vache que nous envisageons dans ces lignes se présente sous l'aspect d'un liquide opaque et de coloration blanc jaunâtre, d'odeur particulière, de saveur légèrement sucrée, comme chacun sait.

La coloration est d'ailleurs variable avec le régime alimentaire des animaux qui le produisent : chez la vache en stabulation soumise à une alimentation exclusivement fourragère il est plus blanc que chez les animaux vivant librement au pâturage. Exceptionnellement la présence de bactéries chromogènes ou l'ingestion de certaines plantes herbacées peuvent communiquer au lait des teintes diverses.

La réaction du lait est amphotère, c'est-à-dire que celui-ci rougit le papier bleu de tournesol et bleuit le papier rouge.

La réaction acide paraît être due, selon les cas, soit à la fermentation lactique, soit seulement à la présence de phosphate acide de soude.

La densité du lait de vache est comprise entre 1,028 et 1,032.

Matières grasses. Comme nous l'avons dit, la matière grasse

du lait se trouve suspendue dans le lactosérum à l'état de fines gouttelettes émulsionnées ; elles n'est donc pas dissoute et par conséquent n'a aucune part dans l'abaissement du point cryoscopique, fait qui a été mis en évidence dès les premiers essais. Cependant Hamburger, comme nous le verrons, a soutenu que le lait intégral a un Δ supérieur à celui du lait écrémé. Une goutte de lait vue au microscope permet de distinguer des globules sphériques plus ou moins rapprochés les uns des autres. La question de savoir si ces globules possèdent ou non une membrane d'enveloppe a été longtemps discutée ; depuis les travaux de Duclaux il paraît bien établi que les globules graisseux sont dépourvus de membrane enveloppante ; leur forme sphérique est uniquement due à la tension superficielle et ce n'est que par suite d'une apparence d'optique qu'on a pu les croire limités par une mince membrane.

La matière grasse du lait se compose de neuf corps divers que nous n'énumérerons pas et dont l'ensemble constitue le beurre ; les plus importants de ces corps gras sont la palmitine, la stéarine et l'oléine qui entrent pour 91 parties sur 100 dans la constitution du beurre, les 9 autres parties étant fournies par les 6 glycérides restants. Malgré leur faible proportion ces derniers ont une certaine importance dans la chimie du lait car leur présence ou plus exactement celle des acides gras auxquels leur dédoublement donne naissance, est une des caractéristiques du lait : ils font défaut dans les autres matières grasses d'origine animale ou végétale.

La proportion de beurre dans le lait de vache est environ de 40 gr. par litre ; bien entendu ce chiffre ne représente qu'une moyenne assez générale, susceptible de très nombreuses variations dépendant de l'individualité, de la race, de l'alimentation, et surtout de l'époque de la lactation.

L'alimentation joue un tel rôle dans la richesse du lait en

beurre que dans l'industrie laitière, pour obtenir des vaches le maximum de rendement, on astreint ces animaux, par une nourriture de tourteaux, à une « véritable gymnastique fonctionnelle » selon l'élégante périphrase d'un auteur dans le but de conserver au lait hypersécrété sa teneur normale en matières grasses. De même en utilisant pour l'alimentation des animaux les résidus industriels connus sous le nom de drèches on augmente considérablement la partie aqueuse du lait et « on réalise ainsi le mouillage dans l'organisme même de la vache ».

L'origine des matières grasses du lait reste sans contredit un des points les plus obscurs de la physiologie de la glande mammaire ; nous ne pouvons ici étudier même sommairement ce point de vue, qui se rattache à la question de la dégénérescence graisseuse, ni citer les travaux nombreux entrepris récemment sur ce sujet.

Disons seulement qu'à l'heure présente, on paraît admettre que les graisses ingérées peuvent passer dans le lait soit immédiatement en nature, soit peu à peu par l'intermédiaire des réserves alimentaires, mais qu'en tout cas ce n'est pas aux dépens des albuminoïdes cellulaires ou d'alimentation qu'elles se forment, comme ont l'avait cru longtemps.

Matières albuminoïdes. — Les travaux entrepris au cours du siècle dernier tendaient à démontrer l'existence dans le lait d'un grand nombre de matières albuminoïdes, mais depuis Hoppe Seyler on incline à réduire ces *entités* chimiques et à ne plus reconnaître dans le lait que deux substances albuminoïdes : une albumine vraie (lactalbumine) et une protéïde (caséine), cependant quelques auteurs s'accordent à caractériser une autre albumine, une globuline (lacto-globuline). On sait que Duclaux est plus exclusif et que pour lui, il n'existe qu'une seule matière albuminoïde : la caséine ; toutes les autres

substances qu'on a prétendu isoler ne sont pour lui que de la caséine à divers états de solution (1).

Matières minérales. — Le lait contient dans la proportion de 10 grammes par litre environ des sels constitués principalement par des chlorures de sodium et de potassium, des phosphates de chaux, de potasse et de magnésium, et des citrates de ces mêmes métaux.

La présence de l'acide citrique dans le lait est une notion relativement récente. Signalée par Soxhlet et par Henkel, son existence a été confirmée en 1894-1895 par VARDIN qui a en outre établi le rôle qu'il joue dans la dissolution du phosphate de chaux et du lactose.

Ayant remarqué la corrélation qui existe entre la teneur en éléments phosphatés et la richesse du lait en acide citrique, cet auteur a démontré expérimentalement :

1° Que le lait de vache contient à l'état de citrates alcalins, environ 1 gr. 50 d'acide citrique par litre, et que cet acide contribue à maintenir en dissolution le phosphate de chaux ;

2° Que cette dissolution n'a lieu que grâce au rôle important que joue dans ce phénomène le lactose en présence des citrates alcalins ;

3° Que toutes les influences qui peuvent modifier ou détruire l'équilibre moléculaire des sels dissous dans le lait — et nous savons déjà que ces influences sont aussi nombreuses que diverses — tendent à précipiter le phosphate tricalcique avec excès de chaux à l'état de citrate.

(1) La caséine est insoluble dans l'eau mais se trouve dissoute dans le lait à la faveur des phosphates alcalins, vraisemblablement à l'état de caséinates. Selon M. Gautier la caséine ne serait pas dans le lait à l'état de solution parfaite, car jeté sur un filtre en porcelaine le lait abandonne un mucilage gommeux qui n'est autre chose que de la caséine. C'est ce qui semble résulter également de nos expériences, car dans une solution de caséine et de phosphates nous n'avons trouvé que l'abaissement correspondant aux phosphates (V. p. 97).

Les matières minérales du lait présentent un intérêt majeur au point de vue cryoscopique et il faut avouer que jusqu'ici nos connaissances sont encore fort médiocres, non seulement en ce qui touche le lait, mais aussi en thèse générale.

Il n'y a que peu d'années que l'importance des sels et notamment des chlorures dans l'alimentation a été reconnue et prouvée et déjà cette notion de premier ordre a reçu des applications éclatantes en thérapeutique (ACHARD, VIDAL, LœPER, LAUBRY, JAVAL).

Pour le lait, c'est à peine si la question a été entrevue à l'étranger et on se contente encore de doser en bloc sous l'appellation de cendres, les matières minérales du lait.

Il est à remarquer à ce propos que l'analyse des cendres nous renseigne sur les éléments qu'on obtient par l'incinération, mais non sur les éléments qui existent dans le lait tel qu'il sort de la mamelle de la vache et cependant c'est sur cela surtout qu'il importe d'être renseigné. Cendres du lait et sels du lait sont des notions assez différentes pour qu'il y ait intérêt à ne pas les confondre comme on le fait couramment (Kœppe, *loc. cit.*)

Les sels existant dans le lait à l'état dissous c'est donc par l'étude des propriétés des solutions salines qu'on est en droit de rechercher comment ils se comportent et quelle est leur signification précise.

Le *sucré de lait* ou *lactose* existe dans le lait dans la proportion de 50 gr. par litre environ ; c'est de tous les éléments du lait un des moins sujet à variations. La question de savoir si le lait contient un seul sucre et si le lactose des laits des différents mammifères est identique a fait l'objet de recherches multiples ; nous ne les exposerons pas, parce que nous devons nous borner à un aperçu très rapide et parce que la question ne présente plus qu'un intérêt rétrospectif ; en effet,

depuis les belles recherches de DENIGÈS en 1882, tout le monde reconnaît la parfaite identité des sucres du lait. Sur l'origine du lactose dans le lait, il n'existe aucun fait probant et nous sommes encore réduits aux hypothèses. D'après un travail récent, l'activité de la grande mammaire aurait pour effet de transformer en lactose la glucose du sang, ce qu'on entrevoyait depuis les expériences de Cl. Bernard.

Notons en terminant que le lait normal contient quelques gaz dissous, notamment O_2 , Az et Co_2 .

En outre des substances précédentes on trouve encore dans le lait de l'urée, de la créatine, quelquefois des matières colorantes, des lécithines en proportion minime, à l'état colloïdal.

Enfin il nous faut mentionner la présence dans le lait de substances à propriétés enzymatiques dont la découverte toute récente n'a pas peu contribué à modifier nos idées sur ce *liquide vivant*.

Dans ces dernières années on a successivement reconnu l'existence dans le lait d'une *oxydase* (Raudnitz, Marfan et Gillet, 1902) ou plus exactement d'une anaéro-oxydase selon la classification de Bourquelot, c'est-à-dire d'un ferment oxydant indirect n'agissant qu'en présence de l'eau oxygénée; d'une *butyriase* (Marfan et Gillet, 1900) dédoublant la butyrine en acide gras et glycérine, d'une *amylase* qui toutefois semble faire défaut dans le lait de vache (BÉCHAMP, MORO, LUZZATTI et BIOLCHINI, 1901).

D'autres recherches sur les ferments à propriétés anti-coagulantes, protéolytiques et glycolytiques n'ont pas donné jusqu'ici des résultats très probants et nous ne les mentionnons que pour mémoire.

2. *Variations physiologiques du lait*. — Influence de l'alimentation, de la lactation, de la race, etc. Nous avons déjà dit

qu'un grand nombre de conditions intrinsèques ou extrinsèques avaient une répercussion notable sur le pourcentage du lait, en quantité d'abord et en matériaux solides, en sorte que Duclaux a pu dire avec grande apparence de raison que « *le lait n'existe pas ; il n'y a que des laits*, qui toute question d'adultération à part, diffèrent les uns des autres par la race, l'âge ou l'individualité de l'animal qui les a fournis, par la période de lactation et la saison auxquelles ils ont été récoltés, par le temps écoulé entre le moment de la traite et celui de l'étude, par la nature et la proportion des êtres microscopiques qui les habitaient au moment où on a examiné leurs propriétés ».

Deux conditions de variation ont été surtout bien étudiées : ce sont celles qui résultent de l'alimentation et des diverses phases de la lactation.

Après le vêlage, le lait s'éloigne progressivement de l'état colostral pour atteindre son maximum de richesse vers le 8^e jour et décroît ensuite jusqu'à la fin de la lactation.

En ce qui concerne l'activité sexuelle, on observe souvent que le lait diminue pendant l'époque du rut pour dépasser après celui-ci la moyenne ; pour remédier à cet inconvénient les vétérinaires ont proposé la castration des vaches.

L'influence de la grossesse se traduit par une diminution de la quantité du lait et la sécrétion lactée peut même se tarir complètement.

En ce qui touche l'alimentation, il est constant que les animaux au pâturage soumis au régime du vert, fournissent un lait plus aqueux, que l'addition de sels aux aliments produit le même résultat ; qu'au contraire les vaches en stabulation, soumises à l'alimentation commune des mois d'hiver : fourrage sec, donnent un lait plus riche en beurre. Les matières grasses, les tourteaux, le repos, influent dans le même sens.

L'addition de phosphates à l'alimentation augmente la proportion des phosphates du lait.

D'une manière générale, on peut donc dire que la plupart des substances diffusibles absorbées par l'animal passent dans le lait.

Certaines races, en particulier les hollandaises, alimentées avec des drèches, fournissent du lait en grande quantité mais ne renfermant que peu d'élément nutritifs.

Le lait de la traite du matin est plus riche que celui du soir et le lait de la fin de la traite plus riche que celui du commencement ; d'où la nécessité dans les analyses d'opérer sur le mélange total et de traire les animaux à fond.

3. *Variation d'origine microbienne.* — Il est de connaissance courante que le lait, liquide complexe et par cela même très labile constitue un excellent milieu de culture pour un grand nombre d'espèces microbiennes (MICHEL, Th. Paris, 1896) en a fait la démonstration expérimentale. Dès la traite, le lait estensemencé car les auteurs ont montré que les canaux galactophores abritaient une flore bactérienne d'une extrême variété. Après la traite, d'autres micro-organismes viennent s'ajouter en grand nombre aux premiers et se multiplient avec une grande activité.

En dehors de tout examen bactériologique, la présence des plus communs de ces micro-organismes se révèle par des modifications des propriétés organoleptiques du lait et à un degré plus avancé, par des processus de fermentation aboutissant à des transformations chimiques et finalement à la destruction de tous les éléments du lait.

Parmi les microbes les plus ordinairement rencontrés dans le lait, citons le *bacillus acidi lactici*, agent de la fermentation lactique qui transforme le lactose en acide lactique et

le *bacilles propylbutyricus*, agent de la fermentation butyrique aux dépens de la lactose dédoublée par les ferments lactiques.

Lorsque la proportion d'acide lactique atteint 5 à 6 gr. par litre la coagulation se produit et à ce moment le milieu devenant, par son hyperacidité, défavorable au vibrion lactique la fermentation lactique s'arrête (LESCŒUR *loc. cit*).

Récemment MARSHALL a montré que l'acidification est beaucoup plus rapide en présence de certaines bactéries peptonisantes. La fermentation butyrique s'arrête avant la fermentation lactique, le bacille ne pouvant se développer dans un milieu dont l'acidité atteint 4/10.000.

Outre ces bacilles constants, on rencontre fréquemment dans le lait le streptocoque, le staphylocoque, la Bact. coli commune, l'oïdium lactis, le Rhizopus nigricans et plus rarement un grand nombre de bactéries chromogènes.

D'après leurs propriétés chimiques, les ferments figurés du lait bien étudiés par Tissier et Gasching, sont classés par ces auteurs en deux groupes.

1° les *ferments simples*, attaquant seulement les matières albuminoïdes ;

2° les *ferments mixtes*, attaquant simultanément les albuminoïdes et les hydrates de carbone.

Ce qu'il importe de retenir, au point de vue qui nous occupe, de ces quelques considérations rapides, outre la composition centésimale moyenne (1) c'est d'une part que l'extrême mobilité du lait rend son analyse délicate et rend compte jusqu'à

(1) Nous la rappelons ici, d'après les chiffres du Conseil d'Hygiène de la Seine et du Laboratoire municipal :

Beurre :	4,00	%.
Lactose :	5,00	»
Albumine :	3,39	»
Caséine :	3,39	»
Cendres :	0,7	»
Eau :	87,	»

un certain point des différences constatées dans sa composition, et d'autre part que le lait constituant un excellent milieu de culture pour les micro-organismes, ces derniers y pullulent rapidement, transformant, modifiant la composition du liquide par leur activité histo-chimique si intense. (LANGLOIS. Le lait).

TROISIÈME PARTIE

LA CRYOSCOPIE DU LAIT

CHAPITRE PREMIER

Sur la constance relative du point de congélation des laits purs.

La question de priorité ayant suscité d'assez vives compétitions, nous croyons devoir, en toute impartialité, relater avec quelques détails les travaux étrangers auxquels la cryoscopie du lait doit ses origines.

C'est DRESER qui le premier, cherchant à évaluer par la cryoscopie la tension osmotique du sérum sanguin et de divers liquides de l'organisme, eut l'idée de déterminer le point de congélation du lait et ses recherches lui donnèrent pour valeur de l'abaissement observé des chiffres variant entre $-0,55$ et $0,57$ alors qu'il trouvait pour le sang de bœufs vivants des valeurs oscillant entre $0,58$ et $0,59$.

Mais la nature de ses recherches ne le portait pas à envisager la méthode cryoscopique comme un moyen d'évaluer la pureté du lait.

En juillet 1893, JORDIS publiait dans sa thèse inaugurale le résultat des recherches entreprises au laboratoire de Beckmann, établissait d'ores et déjà deux notions importantes : à savoir que l'abaissement dépend exclusivement de la propor-

tion des éléments dissous et qu'il est indépendant de la proportion de graisse.

Déjà, il signalait d'importantes modifications du Δ sous diverses influences, telles que le mouillage, l'altération spontanée et l'addition de conservateurs salins : ainsi il ressortait de ses déterminations qu'un mouillage à 40 % relevait le Δ d'environ 0,05, c'est-à-dire proportionnellement à la quantité d'eau ajoutée ; que la fermentation lactique l'abaissait d'environ 0,1 en 24 heures ; que l'addition de borax ou de bicarbonate de soude dans la proportion de 1 % l'abaissaient respectivement de 0,160 et 0,415.

Il assignait enfin pour valeur moyenne de Δ du lait frais normal le chiffre 0,554.

Ces recherches reprises les années suivantes par BECKMANN et JORDIS, confirmèrent, en les étendant encore, les premiers résultats obtenus par ce dernier. Deux nouvelles séries de déterminations, entreprises l'une sur des laits d'été, l'autre sur des laits d'hiver amenèrent ces auteurs à constater pour ces derniers des abaissements sensiblement plus considérables pouvant atteindre 0,586 ; déjà ils attribuèrent cette différence à l'alimentation fourragère des mois d'hiver.

Ils concluaient que le Δ du lait frais normal était sensiblement constant ; que sa valeur moyenne était d'environ 0,554 ; que des écarts dépassant 0,05 au-dessus ou au-dessous étaient l'indice d'un état anormal pouvant provenir selon le cas, soit d'un mouillage, soit d'une addition d'une substance conservatrice, soit de la fermentation, mais qu'en définitive il appartenait à l'analyse chimique de préciser la cause de l'anomalie constatée.

Ces conclusions étaient empreintes du plus pur esprit scientifique et dès lors, semblait-il, la plupart des données relatives à la cryoscopie se trouvaient d'emblée établies avec une telle

précision que les recherches subséquentes ne devaient avoir d'autre résultat que d'enregistrer, en les complétant, les travaux de Beckmann et Jordis.

Cependant malgré leur pressant intérêt, ces travaux étaient demeurés ignorés en France lorsque, sans connaître les publications antérieures, comme il l'a déclaré dans une note publiée dans le *Bulletin de la Soc. chimique*, M. WINTER, au cours de recherches plus générales signala à son tour la constance de la température de congélation du lait qu'il identifia à celle du sérum sanguin ; il vit dans ces faits la preuve que l'organisme est en équilibre osmotique et que la vie cellulaire est sous la dépendance d'un état limite qui se renouvelle constamment. Nous verrons que cette identification du sérum sanguin et du lait au point de vue cryoscopique ne devait pas tarder à être combattue.

En ce qui concerne le lait, à la suite d'un grand nombre de déterminations effectuées sur des échantillons provenant de diverses régions de France, il conclut à la constance remarquable du point de congélation, auquel il assigna des valeurs oscillant entre 0,53 et 0,57 c'est-à-dire dans les mêmes limites, disait-il, que le Δ du sérum sanguin des diverses espèces animales. Il vérifia les modifications apportées à cette valeur par l'altération spontanée, par le mouillage, et la méthode lui parut en définitive appelée à servir de contrôle sûr et simple de l'état de pureté et de conservation des laits.

HAMBURGER étudiant la même question peu de temps après ne reconnaît pas à la fixité du point de congélation la même rigueur. Examinant systématiquement le lait de 3 vaches bien portantes et déterminant séparément pour chacune le point de congélation au début et à la fin de la traite, le matin et le soir, il conclut :

1° Que la valeur moyenne du point de congélation du lait

pur est de 0,561, avec des oscillations variant de 0,556 à 0,574, soit une amplitude de 0,018 et que de telles limites sont assez restreintes pour permettre de déceler un mouillage de 3 %.

2° Qu'accessoirement les variations de Δ traduisent l'influence des conditions suivantes :

Le Δ du lait obtenu à la fin de la traite est de quelques centièmes plus élevé que le Δ du lait obtenu au début ; généralement le Δ du lait obtenu le soir est plus élevé que le Δ du lait obtenu le matin.

Enfin le Δ du lait intégral est supérieur au Δ du lait écrémé (?).

Dans une seconde série d'expériences portant sur un lait (de mélange de plusieurs vaches, Hamburger trouvait pour valeur moyenne de Δ 0,564 avec des oscillations variant de 0,557 à 0,569.

BORDAS et GÉNIN reprenant ces expériences publièrent des résultats encore moins encourageants — ils trouvaient des oscillations variant entre 0,44 et 0,56.

« Il était facile, dirent-ils, de prévoir ces résultats ; le point de congélation d'un lait dépend du point de congélation de ses éléments dissous et du volume de ses éléments émulsionnés ; pour un poids constant d'éléments solides et émulsionnés, le point de congélation variera avec les proportions de ces éléments mais les variations les plus considérables sont produites par celles de la somme totale des éléments, c'est-à-dire de l'extrait ».

Ils nièrent formellement la constance du point de congélation et se refusèrent à voir dans la cryoscopie appliquée à la recherche du mouillage autre chose qu'une donnée venant s'ajouter à la détermination de l'extrait sec ou de la densité, ces trois procédés donnant d'après eux des indications de

même valeur, c'est-à-dire, aussi peu sûres les unes que les autres lorsqu'elles sont employées seules.

Ces conclusions devaient inaugurer une série de notes et de réponses échangées entre MM. Bordas et Génin d'une part et M. Winter de l'autre.

Ce dernier refit de nouvelles déterminations portant sur 50 nouveaux échantillons et trouva toujours pour valeur de l'abaissement le chiffre constant — 0,55, sauf une variation de 1 à 2 centièmes : il maintint ses premières conclusions et soupçonna les expériences de ses contradicteurs d'être entachées d'erreurs systématiques résultant d'une technique défectueuse.

MM. Bordas et Génin reprirent de nouveau la question en opérant cette fois dans le laboratoire de M. Lippmann avec les appareils et le concours de M. Ponsot ; les échantillons examinés provenaient de la traite entière d'une ou plusieurs vaches de manière à obtenir un mélange homogène tel qu'il doit être livré à la vente.

Toutes corrections faites, notamment celle de surfusion, ils trouvèrent des chiffres ne s'écartant pas beaucoup les uns des autres, quoique se tenant bien au-dessous du nombre 0,55 indiqué par M. Winter comme l'axe d'oscillation du point de congélation du lait. Les abaisséments trouvés variant de — 0,512 — à 0,529 ils se refusèrent encore une fois à admettre une constance absolue, d'autant plus qu'il y avait incertitude sur le point de départ. En admettant même la constance approximative du point de congélation, ils faisaient remarquer combien il serait facile de relever par l'addition de petites quantités de matières salines ou sucrées, le point d'abaissement d'un lait préalablement mouillé.

M. Winter refit une nouvelle série de déterminations, toutes confirmatives de ses premières recherches.

Depuis lors les choses en étaient restées là, en France du

moins et la cryoscopie du lait avait si peu acquis droit de cité qu'aucun des auteurs qui écrivirent depuis sur le lait ou l'allaitement, pas plus que ceux qui traitèrent des altérations et falsifications des matières alimentaires, n'avait dit un mot de la nouvelle méthode.

Cependant de nouvelles recherches se poursuivaient à l'étranger.

En 1896 VAN DER LAAN, dans une thèse de l'Université d'Utrecht trouvait des oscillations variant de 0,556 à 0,583 et donnait pour valeur moyenne du Δ des laits purs : 0,572 ; pour les laits mouillés, il confirmait le relèvement de Δ proportionnellement à la quantité d'eau ajoutée, à raison de 0,06 environ pour un mouillage de 10 %.

En 1897 CARLINFANTI déterminant au moyen de l'appareil de Beckmann le point de congélation d'une série de laits, frais ou après 24 heures, purs ou mouillés, trouvait pour valeur du Δ des laits purs des chiffres variant de 0,55 à 0,59 et notait en cas de mouillage un relèvement de 0,05 à 0,065 pour une dilution de 10 %.

Ces travaux ne marquaient pas de grands progrès et la question en restait en somme au point où l'avaient laissée les recherches de Beckmann et de Jordis lorsqu'en 1898 KOEPPE, s'inspirant rationnellement des notions de plus en plus précises de la chimie physique publia un remarquable travail dans lequel apparaissait pour la première fois le désir de pénétrer le phénomène de l'abaissement moléculaire en appliquant aux données de l'analyse chimique les résultats tirés des nouvelles méthodes physiques. Comme ses calculs font intervenir à la fois la cryoscopie et la mesure des résistances électriques, nous n'analyserons pas en détail les travaux de Kœppe, nous réservant d'y revenir lorsque en exposant nos recherches personnelles nous chercherons à notre tour à déterminer la part

qui revient à chacun des éléments du lait dans l'abaissement total de son point de congélation. Pour l'instant qu'il nous suffise de noter, dans cet aperçu général, le vœu formulé par Kœppe, d'associer les résultats de l'analyse chimique et de l'analyse physique si l'on veut étayer la discussion au moyen de données rigoureuses.

Indépendamment de cette orientation originale de ses recherches l'auteur recherchait comme ses devanciers, la constance du point de congélation et par la publication intégrale des protocoles de nombreuses déterminations, assignait pour valeur moyenne au Δ d'un lait de mélange recueilli en hiver et provenant de 50 vaches, le chiffre 0,562 avec des oscillations de 0,545 à 0,580.

Pour les laits individuels, au cours de recherches portant sur 8 vaches soumises à la traite matin et soir, parmi lesquelles 4, déclarées saines par les vétérinaires, allaient être sacrifiées à l'abattoir et 4 composaient l'étable d'un nourrisseur, il concluait que le lait d'une même vache varie d'un jour à l'autre et d'une traite à l'autre ; les oscillations observées variaient de 0,525 à 0,580 soit un écart de 0,055 bien plus considérable que pour les laits de mélange, comme on devait s'y attendre puisque dans ceux-ci les variations individuelles disparaissent ou du moins s'atténuent de manière à n'apparaître dans la moyenne que d'une façon à peine perceptible.

Les travaux de Kœppe confirmaient l'abaissement plus considérable présenté par les laits obtenus le matin relativement aux laits obtenus le soir ; cette différence de concentration disait-il, trouve une explication plausible dans ce fait que, pendant la nuit, comme tout apport de liquide ou de nourriture est interrompu tandis que d'autre part les sécrétions

s'élaborent, il s'ensuit une concentration des liquides organiques.

Des recherches entreprises par l'auteur sur les laits de femmes et portant sur 23 échantillons provenant de femmes bien portantes, primi ou multipares, à des stades divers de la lactation, il ressort :

1° Que tout comme celui du lait de vache et plus encore, le Δ du lait de femme subit de grandes oscillations variant de 0,495 à 0,630, soit un écart de 0°135 entre les valeurs extrêmes et une valeur moyenne de 0,589 ;

2° Qu'en dehors de tout état pathologique et pour une même femme, on observe des écarts considérables selon les jours et selon les heures, écarts qui peuvent atteindre 0°115 pour une même femme et sont principalement sous la dépendance de l'alimentation. Il est de notion courante qu'une alimentation riche en sel augmente la production du lait ; l'expérience confirme pleinement cette surproduction aux points de vue quantitatif et qualitatif, qui s'explique d'une part par la consommation plus grande de sel, d'autre part par l'ingestion d'une plus grande quantité d'eau résultant de l'incitation à boire davantage.

En ce qui concerne l'addition d'eau au lait, l'auteur a le premier attiré l'attention sur ce fait, que la proportionnalité du relèvement du point cryoscopique au volume d'eau ajouté posée en loi par nombre d'auteurs n'est pas absolument rigoureuse. En effet, si à 50 cc. de lait pur marquant 0,550 on ajoute 50 cc. d'eau distillée, on obtient pour nouvelle valeur du lait ainsi dilué un chiffre approchant de 0,300 qui représente sensiblement plus que la moitié de la valeur obtenue pour le lait pur. Un litre d'un tel lait, ainsi dilué devrait, semble-t-il, contenir exactement le même nombre de molécules que renferme 1/2 litre de lait pur ; cependant la cryoscopie montre qu'il en ren-

ferme davantage, c'est-à-dire que la dilution a eu pour effet d'augmenter le nombre des molécules. L'explication de ce fait est facile en vertu de l'hypothèse d'Arrhénius, puisqu'il agit en somme d'une solution étendue d'électrolytes et que le degré d'ionisation augmente avec la dilution ; au total on a donc plus de particules agissantes au point de vue cryoscopique, et nous avons vu qu'à cet égard molécules et ions avaient la même valeur.

Si au lieu d'effectuer la dilution avec de l'eau distillée, on fait un mouillage en prenant parties égales de lait pur et d'*eau de source*, qui renferme quelques sels et possède par conséquent une certaine pression osmotique, le point cryoscopique qu'on obtient alors présente un abaissement de quelques dixièmes plus considérable.

Tels sont les principaux points sur lesquels les travaux de Kœppe attirèrent l'attention ; son travail renferme encore nombre de considérations intéressantes, mais comme il poursuivait l'étude parallèle des laits de femme et de vache et qu'il envisageait principalement les différences que chacun d'eux présente dans sa composition, adéquate aux besoins de l'organisme auquel la nature l'a destiné, leur exposé ne rentre pas dans le cadre de cette étude.

Dans le courant de cette même année 1898, cherchant à comparer les résultats empruntés aux méthodes physiques à ceux que fournit l'analyse chimique, dans le but de déterminer leur dépendance éventuelle qu'on pouvait à priori considérer comme légitime, ABATI et SOHN entreprirent à l'Institut physiologique de l'académie agronomique de Bonn une série de recherches portant sur le lait de 2 vaches de race indigène qui recevaient une alimentation variable de façon à déterminer les variations qu'on pourrait observer de ce fait, dans le point cryoscopique, la densité, la tension superficielle et la richesse en beurre.

Dans ce but, il soumirent d'abord les 2 animaux en expérience à une alimentation identique, composée de fourrage, de paille, de farine de lin et de betteraves séchées, avec 50 grammes de sel, de manière à observer les variations imputables à l'individualité. Plus tard chaque animal reçut des rations différentes et la farine de lin fut remplacée par de la farine de maïs. On avait au préalable déterminé par l'analyse la composition centésimale de ces différents aliments ; chaque jour on nota les quantités consommées, la température de l'étable et le poids vif des animaux en expérience.

Trois déterminations quotidiennes furent faites pendant 17 jours consécutifs : dans ces conditions les résultats cryoscopiques ne différèrent pas beaucoup de ceux de Winter, les oscillations variant de 0,53 à 0,58 ; encore ces valeurs limites n'avaient-elle été trouvées que chacune une fois sur 102 déterminations. L'abaissement du point de congélation s'affirma en outre absolument indépendant des autres propriétés physiques (densité et viscosité à 20° centigrades) ainsi que de la richesse en beurre.

D'autre part aucune relation entre le Δ observé et la quantité ou la nature des aliments consommés, pas plus qu'une influence quelconque des autres conditions extrinsèques, ne put être mise en évidence.

En regrettant de n'avoir pu rechercher, parallèlement à celui du lait, le Δ du sang prélevé pendant la traite, les auteurs conclurent que la cryoscopie s'offrait avec la valeur d'un critérium absolu pour porter un jugement valable dans les recherches légales sur la pureté du lait.

En 1899, LAM publiait en Hollande un certain nombre de déterminations et donnait pour valeur moyenne de l'abaissement du point de congélation des laits purs 0,567.

En 1902, Horz, dans une thèse inaugurale de l'Université de

Zurich, se proposa d'étudier l'influence de l'écémage, de la fermentation, de la coagulation spontanée ou provoquée, de la stérilisation, etc., sur l'abaissement du point de congélation du lait ou du petit-lait. Comme il ne cherchait pas à apporter une contribution nouvelle à l'étude des influences provenant de la race ou de l'alimentation il se borna à déterminer le Δ de deux échantillons de lait pur qui lui donnèrent les valeurs 0,551 et 0,571.

L'influence de l'écémage s'est manifestée dans des sens opposés, soit par un relèvement, soit par un abaissement plus considérable (?) et l'auteur s'abstient de conclure.

Des laits conservés en lieu frais et cryoscopés 2,3 ou 7 jours plus tard, ont présenté au bout de ce temps un abaissement progressivement croissant, quoique peu accusé (0,004 en moyenne au bout de deux jours).

Par la stérilisation en vase clos, le lait subirait, selon Hotz, un relèvement manifeste et après 45 minutes de cuisson, passerait de 0,549 à 0,539 et de 0,554 à 0,530, résultats qui sont en contradiction avec ceux de Parmentier d'une part, avec ceux de Nenki et Podczaski d'autre part, pour lesquels la stérilisation en vase clos ne modifie pas le point cryoscopique, alors que l'ébullition s'opérant en vase ouvert produit comme bien on pense une augmentation de la concentration moléculaire proportionnelle à l'évaporation.

La coagulation par le lab en poudre ou en solution ajouté au lait dans la proportion de 0,01 % ne modifie pas le Δ du petit-lait ; cependant une solution aqueuse de lab à 1/10.000 présente un abaissement de 0,002.

Par contre la coagulation spontanée produit un accroissement progressif de la dépression cryoscopique ; un lait marquant à l'origine 0,571, après un abandon de 6 jours à la température du laboratoire, donne un petit lait marquant au

bout de ce temps 0,775 et après 11 jours un lait marquant à l'origine 0,544 donne un petit-lait marquant 0,730.

Cette différence entre les effets de la coagulation spontanée ou provoquée est imputable aux fermentations qui se produisent à la longue et ces résultats de Hotz sont, dans leur ensemble, conformes aux recherches antérieures de Beckmann, Jordis et Van der Laan.

Plus intéressants sont les calculs par lesquels Hotz cherche à dégager, de toutes les déterminations publiées, une donnée d'ensemble sur le degré de constance du point de congélation des laits purs. Récapitulant d'une part les chiffres donnés par tous les expérimentateurs, depuis Dreser, pour valeur de l'abaissement cryoscopique et d'autre part seulement ceux qui se rapportent aux laits de mélange, et faisant la moyenne pour chacune de ces catégories, il trouve dans le premier cas pour valeur moyenne de Δ : 0,551 et dans le second 0,557.

Il remarque en outre, confirmant en cela l'observation de son maître Kuppe, que les oscillations sont bien moins considérables pour les laits de mélange que les laits individuels ce qui s'explique sans peine par le fait que dans les premiers les valeurs particulières ne se font guère sentir dans l'ensemble, tandis que pour les seconds les valeurs extrêmes influencent fortement le calcul et cela d'autant plus que les déterminations sont moins nombreuses.

Il estime en définitive qu'en présence d'un chiffre rond de 300 déterminations, donnant pour moyenne 0,551 avec des écarts qui n'atteignent pas plus de 0,04 au-dessus ou au-dessous de cette moyenne, on est fondé à admettre la constance relative du point de congélation du lait de vache, en dépit des oscillations physiologiques constatées dans sa composition, mais il se défend toutefois « de vouloir porter un jugement définitif, car la question avant d'être complètement résolue,

nécessitera encore de nombreuses recherches dans lesquelles, on devra s'attacher à considérer avec plus d'exactitude les rapports d'origine entre les échantillons examinés ».

Et de fait, comme s'ils eussent voulu déférer à ce vœu, la plupart des expérimentateurs qui suivirent s'attachèrent à mettre en lumière les caractères du lait de leurs régions respectives.

JACOANGELI déterminant le Δ du lait d'un grand nombre de vaches de la campagne romaine, de race spéciale et vivant au vert à toute époque de l'année, comparativement à celui de vaches de race suisse en stabulation, mises au même régime pour la circonstance, arrive aux conclusions suivantes :

La valeur moyenne de Δ du lait de ces vaches de race italienne vivant en liberté est de 0,581 avec des oscillations de 0,556 à 0,591; en été la moyenne est un peu plus élevée qu'en hiver et la traite du soir fournit un lait ayant une tension osmotique un peu supérieure à celle du lait provenant de la traite du matin (0,003 en moyenne) ce qui confirme l'opinion ancienne de Hamburger.

Pour les vaches de race suisse vivant à l'étable la valeur moyenne de l'abaissement a été de 0,567 avec des écarts variant de 0,553 à 0,586 ;

En outre l'auteur a confirmé l'influence qu'ont sur l'abaissement cryoscopique diverses conditions déjà signalées telles que l'âge des animaux, leur état de santé ou de fatigue, la grossesse, etc., et émis l'opinion qu'il existe une relation évidente entre le point de congélation et le taux des divers éléments du lait (extrait sec, beurre et cendres) du moins en ce qui concerne le lait provenant de vaches jeunes, vivant au vert et à la période de plus grande production. Il reconnaît d'ailleurs que cette relation n'est ni aussi constante ni aussi manifeste pour le lait de vaches de race suisse vivant à l'étable.

C'est à cette époque que MM. WINTER et PARMENTIER reprirent

la question. Examinant successivement le lait de différentes races, à divers moments de la traite, à diverses périodes de la lactation ou à l'état colostral, le lait provenant de vaches jeunes ou vieilles, au pâturage ou en stabulation, ils conclurent :

1° Que le lait pur et intégral, quelles que soient son origine et les conditions extrinsèques, a un point de congélation de 0,55 ou voisin de ce chiffre, que les plus grands écarts observés sont 0,54 et 0,57 et encore très exceptionnels ;

2° Que le lait fermenté a un point cryoscopique d'autant plus élevé que la fermentation lactique est plus avancée : 0,60 ; 0,74 ; 0,80 ; mais qu'en général il se coagule à 0,58 (1) ;

3° Que le colostrum possède le même Δ que le lait (0,55) ;

4° Que ni la pasteurisation ni la stérilisation qui s'opèrent en vase clos ne modifient le Δ ; par contre l'ébullition s'opérant à l'air libre détermine un abaissement proportionnel à l'évaporation, c'est-à-dire à la concentration ;

5° Que le lait de femme et le lait des différentes espèces animales (chèvre, jument, ânesse) présentent le même axe d'oscillation et les mêmes limites que le lait de vache ;

6° Que la race, le moment de la traite, l'âge du lait, l'âge des animaux, le rut, la grossesse, l'alimentation, et d'une façon générale toutes les variations dans les conditions physiologiques du galactifère n'ont aucune influence sur le Δ du lait ;

7° Que par contre les états pathologiques, les infections locales ou générales (mammites, tuberculose) se traduisent par des modifications dans la constance normale du Δ (0,48 à 0,86) ;

8° Que les variations de la composition chimique du lait (densité, beurre, extrait sec) sont indépendantes du Δ .

En résumé, pour ces auteurs, la cryoscopie constitue un procédé rapide d'analyse permettant de déceler le mouillage et

(1) Voir page 87, ligne 45.

certaines altérations ou falsifications du lait ; sans doute elle ne peut ni ne doit constituer à elle seule toute l'analyse du lait qui doit comprendre aussi le dosage du beurre, la combinaison de ces deux méthodes d'examen permettant de renseigner l'expert sur les deux fraudes les plus communes : l'écémage et le mouillage.

Réfutant l'objection formulée depuis 1896 par Bordas et Génin relativement à la correction du mouillage au moyen de solutions isotoniques, M. Winter assure que cette correction, pour échapper à l'analyse cryoscopique, doit être très exacte et que les solutions employées doivent être titrées avec une précision toute chimique ; au surplus, pour mettre en évidence cette correction, il préconise l'emploi simultané de la cryoscopie et de la réfractométrie parce qu'il devient très difficile de corriger un mouillage par rapport à plusieurs constantes physiques d'ordre différent et que 2 solutions isotoniques ne sont pas en général isoélectriques.

NENCKI et PODCZASKI, reprenant les travaux de Winter et Parmentier trouvèrent pour limites d'oscillation 0,55 et 0,57 ; ils confirmèrent que la stérilisation en vase clos ne modifie pas le point cryoscopique, tandis que l'ébullition à l'air libre l'élève plus ou moins, suivant la quantité d'eau évaporée ; que la race, l'âge, l'alimentation et l'époque de la traite sont sans influence notable sur les variations du point cryoscopique.

HENDERSONN, opérant sur le lait écrémé par centrifugation obtint pour valeur moyenne de Δ 0,563 et pour valeur moyenne de π 0,298 mol.

GUIRAUD et LASSERRE, recherchant le point de congélation d'un grand nombre de laits apportés sur le marché de Toulouse émirent des conclusions confirmant dans leur ensemble les recherches de Parmentier et Winter :

1° Le point de congélation du lait pur intégral, pris aux

fermes est constant et son Δ compris entre — 0,55 et — 0,56.

2° Les laits d'origine pathologique, qu'il s'agisse de vaches (tuberculose et mammite) ou de femmes (tuberculose, syphilis, albuminurie) présentent un relèvement sensible du point de congélation par rapport aux laits normaux (0,58 à 0,61).

Néanmoins ils estimèrent les faits observés encore trop peu nombreux pour en tirer des conclusions fermes et se proposèrent de poursuivre leurs recherches dans ce sens.

Les recherches de BARTHE, entreprises exclusivement sur des laits de femme à l'état physiologique ou pathologique ne confirmèrent pas ces données. Il obtint pour valeur de Δ des chiffres variant de 0,56 à 0,61 sans qu'il fut possible de tirer aucune conclusion relativement à l'état de santé ou de maladie. En tout cas ces résultats semblent bien démontrer, à l'encontre de ceux de Winter, que le lait de femme ne présente pas les mêmes limites d'oscillation que le lait de vache, et que son point de congélation subit un abaissement sensiblement plus considérable, comme l'avait précédemment montré Kœppe.

En ce qui concerne la relation entre le point cryoscopique et la composition chimique, l'auteur en complétant ses recherches par le dosage des éléments habituels (densité, beurre, lactose, caséine, extrait, cendres) a reconnu exacte l'opinion de Winter : que le point cryoscopique du lait de femme est indépendant de la valeur de ses composantes.

BASSET, se proposant de vérifier l'exactitude de la constance du point de congélation appliquée aux laits de la région bordelaise, a examiné un grand nombre de laits authentiques, provenant de races hollandaise, bordelaise et croisée ayant subi l'épreuve de la tuberculine et obtenus soit à la traite du matin, soit à celle du soir. Il a toujours trouvé pour valeur de Δ des chiffres oscillant entre 0,58 et 0,59. Rela-

tivement à l'influence du mouillage, l'auteur a observé un relèvement de 0,06 pour une addition d'eau de 10 %. Il conclut qu'on ne saurait admettre, comme le prétend Winter, pour Δ du lait un chiffre constant ; ce chiffre varie avec les régions et pour la région bordelaise présente une valeur moyenne de 0,585 ; d'autre part ce chiffre ne concerne que des laits d'été et il y aurait peut-être lieu de supposer pour les laits d'hiver une valeur différente.

SCHNORFF dans une thèse de l'Université de Zurich, faisant une étude parallèle des principales méthodes physico-chimiques appliquées à l'examen du lait de vaches, à l'état physiologique ou pathologique, confirmait pour valeur du point de congélation du lait pur intégral provenant d'animaux sains les chiffres de Winter et Parmentier, ses résultats variaient dans des limites très restreintes (0,550 à 0,559). Toutefois il constatait, à l'encontre de Parmentier des variations dans le Δ du lait provenant des pis différents d'une même vache ; ses résultats montrent que les écarts d'un pis à l'autre peuvent atteindre environ 0,01 pour une même traite et portent indifféremment soit sur les pis d'avant soit sur ceux d'arrière.

En ce qui concerne le colostrum, il conclut que si, dans les heures qui suivent la parturition, le Δ ne diffère pas du lait normal — en quoi son opinion est conforme à celle de Winter et Parmentier — par contre à partir du jour suivant le Δ s'élève notablement et peut atteindre 0,595.

De même, examinant le lait d'animaux en rut, il note, à l'encontre des auteurs précités, une augmentation sensible de la valeur de Δ (0,550 à 0,575) et incline à admettre une certaine analogie, tant au point de vue physiologique qu'au point de vue chimique, entre de tels laits et le colostrum.

Sur la valeur de la dépression cryoscopique dans le cas de laits pathologiques, les résultats de Schnorff concordent assez

bien dans leur ensemble avec ceux de Parmentier et Winter ; (—0,565 à 0,810) cependant il cite des cas où le relèvement anormal du Δ n'est pas assez accentué pour qu'on puisse affirmer par la seule cryoscopie, qu'on se trouve en présence d'un lait malade, alors que cependant un tel lait a subi de profondes modifications pathologiques à tous les autres points de vue.

La conclusion générale de ce travail est que *l'examen cryoscopique du lait et des autres liquides organiques constitue encore une méthode sommaire qui renseigne sur certains éléments du lait (cristalloïdes) mais ne permet pas de connaître les valeurs absolues de toutes ses composantes, comme le fait l'analyse chimique.*

DUCROS et IMBERT recherchant le Δ des laits purs des vaches du Puy-de-Dôme et de l'Hérault, aussi bien en hiver qu'en été, trouvent les mêmes chiffres indiqués par Winter et Parmentier pour des laits de région différente (0,54 à 0,571) sauf 2 écarts anormaux (0,533 et 0,535) qu'ils attribuent à l'influence de la grosseur ou d'un état pathologique indéterminé.

COTHEREAU dans une thèse de l'Ecole de pharmacie de Paris, passe en revue les méthodes de recherche du mouillage basées sur différentes constantes physiques ; en ce qui concerne la cryoscopie, il s'accorde à reconnaître que le Δ du lait pur et frais — laits individuels ou laits de mélange — oscille entre 0,545 et 0,57, mais en ce qui concerne la recherche du mouillage, il établit que la correction du mouillage par diverses solutions isotoniques ou simplement par un commencement de fermentation lactique ne peut être décelée par la cryoscopie. Il conclut que la détermination d'une constante physique quelle qu'elle soit ne saurait constituer dans aucun cas un procédé exclusif du contrôle des laits ; que la cryoscopie est en outre inférieure à ce point de vue à d'autres méthodes physi-

ques, comme la réfractométrie, car elle passe à côté de certaines anomalies de composition dont la réfractométrie signale l'existence *mais dont l'analyse chimique est seule capable, en définitive, de révéler l'origine.*

LAJOUX, cryoscopant un grand nombre de laits de la région de Reims, traits en sa présence et provenant d'animaux de races diverses (hollandaise, meusienne et normande), soumis à une alimentation variée, arrive aux conclusions suivantes :

1° Le point de congélation des laits purs est sensiblement constant ou du moins oscille entre des limites étroites 0,54 à 0,58, soit une moyenne de 0,55, même chiffre que Winter.

2° Le point de congélation est indépendant du genre d'alimentation, même lorsque celle-ci est constituée par des résidus industriels.

3° La race n'a aucune influence ou du moins les vaches de race différente fournissent un lait dont le point de congélation oscille dans les mêmes limites.

4° Il n'existe aucun rapport entre le Δ du lait, sa densité et sa composition

5° La cryoscopie du lait constitue le procédé le plus simple et le plus pratique pour reconnaître le mouillage. Toutefois lorsqu'on suppose qu'un lait a été mouillé avec une solution isotonique, il faut recourir à la mesure de la résistance électrique, les solutions isotoniques n'étant pas en général iso-électriques. En outre pour rechercher l'écémage, il faut doser le beurre et pour apprécier la valeur nutritive d'un lait il faut déterminer sa composition. *Ainsi la cryoscopie complète l'analyse mais ne la supprime pas.*

Récemment, DECROS et IMBERT reprenant leurs premières expériences ont associé pour la recherche du mouillage la méthode cryoscopique et la méthode réfractométrique, afin au cas où les fraudeurs chercheraient à masquer le mouillage

par l'addition de substances hypertoniques, la fraude put être décelée néanmoins par la discordance des résultats fournis à l'expert par chacune de ces méthodes. C'est un nouveau témoignage implicite de l'impuissance de la seule cryoscopie à déceler le mouillage, comme l'attestait implicitement Winter en proposant de lui adjoindre le secours de la mesure de la résistivité électrique.

En effet, en opérant des mouillages de 10 à 30 % au moyen de solutions isotoniques, les auteurs ont trouvé des chiffres variant de 0,545 à 0,555, nombres compris dans les limites d'oscillation communément acceptées pour le lait intégral.

Ducros, développant ces conclusions dans une thèse de doctorat en pharmacie de l'Université de Montpellier, a rapporté les résultats d'un certain nombre de déterminations qui, jointes à celles qu'il avait précédemment publiées, assignent au lait de mélange le même Δ , qu'il s'agisse de laits d'hiver ou d'été ; il ne reconnaît aucune influence à la race, à l'individualité, à l'alimentation ; les laits de différentes portions de la traite lui ont donné sensiblement le même point cryoscopique ; en ce qui concerne le mouillage il reconnaît que les méthodes physiques ne sont pas infaillibles et qu'elles ne sauraient se substituer à l'analyse chimique.

Tels sont, résumés dans leurs grandes lignes les principaux travaux qui sous forme de thèses, de mémoires ou de communications, ont contribué à l'étude de la cryoscopie du lait ; on voit que beaucoup, sur différents points, sont contradictoires. Pour n'y pas revenir nous avons relevé pour chacun, les considérations originales de quelque ordre qu'elles fussent, bien que nous eussions surtout pour but d'établir dans ce chapitre, ce qu'il convient d'entendre par constance du point de congélation du lait. Aussi croyons-nous utile de récapituler les chiffres donnés par les différents auteurs dans un tableau synoptique

qui sous une forme concise, offre l'avantage de parler à l'esprit en frappant l'œil. Nous avons pris soin d'enregistrer séparément les chiffres s'appliquant aux laits individuels et aux laits de mélange et fait ressortir aux « observations » les principales caractéristiques des expériences résumées dans le tableau ci-après :

DATE	EXPÉRIMENTATEURS	Nombre de détermin.	Val. moyenne de Δ	Oscillations extrêmes de Δ
				Laits individuels
1896	Dreser (31)			0.55 — 0.57
1894	Beckmann et Jordis (36)	8	0.554	
1895	Winter (103)	20	0.552	
		51	0.552	0.54 — 0.57
1896	Hamburger (48)	38	0.561	0.556 — 0.574
		6	0.564	
»	Bordas et Génin (14)	50	0.523	
		41	0.52	
»	Carlinfanti (19)			0.56 — 0.59
1897	Van der Laan (60)	10	0.572	0.556 — 0.583
		11	0.562	
1898	Kœppe (57)	14	0.553	0.525 — 0.580
		4		0.570 — 0.605
		23	0.589	0.495 — 0.630
1899	Abati et Solin (41)	102	0.556	0.53 — 0.58
»	Lam (63)		0.567	
1901	Hotz (51)	2	0.561	
1903	Jacoangeli (54)		0.581	0.556 — 0.59
			0.567	0.553 — 0.586
1903	Parmentier et Winter (77)		0.555	0.54 — 0.58
»	Nenki et Podcazki (74)		0.555	0.55 — 0.57
1904	Hendersonn (50)		0.563	
»	Guiraud et Lasserre (46)		0.555	
»	Ducros et Imbert (36)	13		0.54 — 0.57
		7	0.555	0.535 — 0.575
»	Basset (7)		0.585	0.58 — 0.59
»	Parthe (6)			0.56 — 0.61
1905	Schnorf (95)			
»	Cothereau (26)	19		
		12		0.545 — 0.57
»	Lajoux (61)	12	0.555	
		12		0.54 — 0.58

N.-B. — Les chiffres entre parenthèse renvoient à l'Index bibliographique.

s extrêmes de Δ
de mélange

OBSERVATIONS

— 0.586

Laits d'été et d'hiver.

— 0.57

Ensemble de la traite.

1^{re} et 2^e portions de la traite.

3 vaches : Début et fin de la traite. Traite du matin et du soir.

Lait de dépôt. Décembre.

— 0.569

Echantillons provenant d'un grand nombre de vaches de races diverses. Traite du matin et du soir.

— 0.56

— 0.529

Février-octobre.

Lait de vaches (50). Septembre-janvier.

— 0.580

— id. — (8) Traités isolément matin et soir.

Lait de chèvre (4).

Lait de femme (5) 1 ou multipares, bien portantes, à diverses époques de la lactation.

2 vaches : 3 déterminations par jour pendant 17 jours consécutifs avec alimentation variable.

10 vaches. Janvier-février.

— 0.571

Race indigène : région romaine, alimentation constante. Traités du matin et du soir.

Race suisse : hiver et été.

— 0.56

A opéré sur le lait écrémé par centrifugation.

Région toulousaine.

Lait d'été : Puy-de-Dôme et Hérault. Races diverses.

Lait d'hiver : Puy-de-Dôme et Hérault. Races diverses.

Région bordelaise : laits d'été.

Laits de femme.

— 0.57

Races diverses : Ensemble ou fin de la traite.

— 0.57

Région rémoise. Traite du matin, aliment variable.

Si, à l'exemple de Hotz, nous analysons les résultats contenus dans le tableau précédent, nous trouvons :

1° Pour valeur moyenne *générale* de Δ : 0,557.

2° Pour valeur moyenne de Δ , *suivant les auteurs*, des chiffres variant de — 0,52 à — 0,589 qui représentent respectivement par rapport à l'axe d'oscillation, 0,557, des écarts de :

$$\left. \begin{array}{r} + 0,032 \\ - 0,037 \end{array} \right\} = 0,069 \text{ (A)}$$

3° Pour valeurs limites de Δ calculées sur l'ensemble des résultats, des chiffres variant de 0,495 à 0,630 (1) qui représentent des écarts de :

$$\left. \begin{array}{r} + 0,073 \\ - 0,062 \end{array} \right\} = 0,135$$

4° Pour valeurs limites de Δ en faisant seulement entrer en ligne de compte les résultats se rapportant aux *laits de mélange*, des chiffres variant de — 0,512 à — 0,586 (2) qui représentent des écarts de :

$$\left. \begin{array}{r} + 0,029 \\ - 0,045 \end{array} \right\} = 0,074 \text{ (B)}$$

5° Pour valeurs limites de Δ en faisant abstraction des laits de femme et de chèvre (qui présentent parmi les laits individuels les écarts les plus considérables) et en ne retenant que les résultats relatifs au *lait de vache* (laits individuels) des chiffres variant de — 0,525 à 0,59 qui représentent des écarts de :

$$\left. \begin{array}{r} + 0,033 \\ - 0,032 \end{array} \right\} = 0,065$$

(1) Encore ces chiffres extrêmes sont-ils relatifs à des laits de femme (Tabl. I, n° 8).

(2) Dans tous ces calculs nous avons fait abstraction de la valeur 0.44 donnée par Bordas et Génin, qui n'a jamais été trouvée depuis et semble correspondre à un lait mouillé.

c'est-à-dire d'une amplitude plus faible que les écarts relatifs non seulement aux valeurs limites des laits de mélange (B) mais même aux valeurs moyennes de Δ suivant les auteurs (A) ce qui semble bien démontrer que dans cette question il faut faire une large part aux erreurs d'expérience et n'accepter les chiffres qui précèdent que comme des approximations très générales, sans leur reconnaître de vertu nettement démonstrative.

Quoiqu'il en soit, à ne considérer que le nombre et l'importance des matériaux accumulés et la signification générale des résultats obtenus, il est permis de se faire une idée de la constance du point de congélation du lait et en présence de recherches portant sur un nombre rond de 500 déterminations au minimum, on est fondé à admettre, aux erreurs d'expérience près :

1° Que le point de congélation du lait et en particulier du lait de vache est *relativement constant* et oscille autour de 0,557.

2° Que les écarts observés entre les valeurs extrêmes et l'axe d'oscillation moyen du lait de vache, qu'il s'agisse de laits individuels ou de laits de mélange ne dépassent pas 0°04 au-dessus ou au-dessous de l'axe d'oscillation, soit une amplitude de 0°08.

Les déterminations personnelles que nous avons fait porter exclusivement sur des laits de mélange corroborent dans leur ensemble ces données ; pour les 12 échantillons que nous avons examinés nous avons trouvé des chiffres variant de 0,535 à 0,570, ce qui donne pour valeur moyenne 0,55, avec une seule exception ou $\Delta = 0,70$.

En ce qui concerne les laits de femme, les 16 déterminations que nous publions les font osciller entre 0,535 et 0,615, ce qui donne pour valeur moyenne 0,58.

Dans un de ces cas l'échantillon provenait d'une femme

atteinte de lymphangite du sein, ce qui ne paraît pas avoir modifié le Δ du lait (0,57 à 0°585).

Ces données confirment les recherches de Barthe, qui, à l'encontre de Winter, soutient que le lait de femme ne présente pas les mêmes limites d'oscillation que le lait de vaches, mais possède un abaissement sensiblement plus considérable.

L'observation de la femme atteinte de lymphangite semble démontrer, contre Guiraud et Lasserre, que les infections locales de la glande mammaire n'ont pas d'action sur le relèvement du point cryoscopique.

Tels sont, brièvement résumés, les résultats des déterminations entreprises par nous sur différents laits de femme ou de vache ; en ce qui concerne ce dernier, ils ne sont pas faits pour infirmer la notion de la *constance relative* du point de congélation, telle qu'elle se dégageait des travaux antérieurs. Nous l'admettons donc comme justifiée, mais nous avons à nous demander maintenant si cette constance relative peut être pratiquement utilisée dans la recherche des falsifications du lait.

CHAPITRE II

La sécrétion lactée envisagée au point de vue cryoscopique comparativement aux autres liquides organiques et spécialement au sérum sanguin.

Dès ses premiers travaux, M. Winter en signalant après Dreser et Beckmann la constance remarquable de la température de congélation du lait, l'identifia à celle du sérum sanguin et cette prétendue identité l'amena à formuler l'hypothèse de l'équilibre osmotique des humeurs.

Depuis, de nouveaux travaux ont permis de supposer qu'il y a dans cette identification une erreur, car d'après les nombreux chiffres collationnés, le sérum de bœuf — et il n'y a pas lieu de supposer que celui de la vache soit différent — possède un point de congélation qui oscille entre 0,58 et 0,64.

Il faudrait pour établir cette notion d'une manière irréfutable prendre au moment de la traite du sang de l'animal et déterminer parallèlement le point de congélation du sang et du lait ; si vraiment les deux chiffres concordaient on pourrait admettre avec Winter que le sang et le lait d'un même animal sont équimoléculaires et que l'organisme est en état d'équilibre osmotique. Malheureusement de telles conditions sont difficiles à réaliser et nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un exemple de telles expériences ; ce sont celles de Kœppe. Avant de les exposer nous ne croyons pas inutile de jeter rapidement

un coup d'œil sur les travaux ayant trait à la constance du sérum sanguin lui-même qui a été longtemps discutée.

Dès 1891 *Dreser*, cherchant à évaluer par la cryoscopie la pression osmotique des différents liquides organiques trouvait pour valeur du point de congélation du sérum sanguin :

Homme	— 0,56
Bœuf tué	— 0,60 à 0,61
Bœuf vivant	— 0,58 à 0,59

Il établissait ainsi que le sérum sanguin, assez fixe pour une espèce déterminée, subit d'une espèce à l'autre des variations de concentration assez considérable.

BURGARSKI et TANGL donnent pour valeur moyenne du point de congélation du sérum, suivant les espèces, les chiffres suivants :

Bœuf	0,611
Cheval	0,558
Chien	0,597

Nous ne pouvons sans risquer de sortir de notre sujet, donner un tableau des chiffres trouvés par les nombreux auteurs qui se sont occupés de la question, mais un coup d'œil jeté sur l'ensemble des résultats suffit à montrer la fausseté de l'opinion émise par M. Winter qui admet que la concentration moléculaire du sérum sanguin est la même chez les diverses espèces animales.

Mais il y a plus : le Δ du sérum sanguin subit des variations sensibles dans la même espèce, si l'on passe d'un individu à l'autre et même peut présenter pour un même individu des variations appréciables. KOEPPE a démontré, à l'aide de la cryoscopie et de l'hématocrite que les repas augmentent la concentration moléculaire du sang.

HAMBURGER a signalé des différences de concentration entre le sang des carotides et celui des jugulaires, KORYANI entre le sérum des artères rénales et celui des veines rénales. FANO et BORTAZI entre celui des veines sus hépatiques et celui de la veine porte. Mais comme il s'agit en somme de variations peu importantes, on peut admettre que la concentration moléculaire du sérum sanguin est très constante pour une espèce donnée et cette concentration correspond, d'après un grand nombre de déterminations à des abaissements de — 0,56 pour l'homme — 0,60 pour l'espèce bovine.

Sur ce point l'accord est fait et les travaux de Heidenhain, Grijins, Hedin, Roth, Braud, Bousquet, Kümmel, Kossler, ajoutés à ceux des auteurs précités confirment cette manière de voir.

On a cherché à expliquer cette fixité de la concentration moléculaire de manières diverses : Winter, Köppe, Hamburger, attribuaient aux globules sanguins le rôle de régulateur de la concentration sanguine, les comparant à des cristaux d'une solution sursaturée assurant la saturation soit par leur multiplication soit par leur dissolution ; cette comparaison ne semble pas être exacte, car si les cristaux se dissolvent intégralement il n'en est pas de même des hématies qui à l'état normal ne subissent pas des variations susceptibles d'entraîner des variations de concentration du sérum.

Depuis les travaux si suggestifs d'Achard et de ses élèves il semble bien que les globules sanguins n'aient à ce point de vue qu'un rôle des plus restreints et que la fixité assez grande de la concentration sanguine soit assurée par un mécanisme régulateur mettant en jeu les phénomènes de nutrition cellulaire et l'élimination moléculaire des émonctoires.

Cette élimination d'un certain nombre de molécules par les reins et les autres émonctoires compenserait l'action de toutes

les causes qui interviennent pour augmenter la concentration moléculaire du sang, soit en introduisant dans la masse sanguine des molécules nouvelles (ingestion des aliments soit en dissociant les molécules complexes en molécules plus petites et plus nombreuses (désassimilation) soit en évaporant une partie du dissolvant (respiration pulmonaire et perspiration cutanée) ; dans ces conditions, il est tout naturel de trouver pour valeur de la concentration des liquides organiques autres que le sang des chiffres très différents et cela d'autant plus que les fonctions particulières à tel ou tel émonctoire l'appellent à éliminer un nombre plus ou moins grand de molécules de nature différente. Car si le rôle principal des sécrétions apparaît de débarrasser le sang d'un certain nombre de molécules dissoutes, telle ou telle élimination est plus spécialement dévolue à chacune d'elles ; au besoin des suppléances peuvent s'établir d'un appareil à l'autre et en cas d'insuffisance s'ouvre une voie de dérivation complémentaire représentée par la circulation lymphatique interstitielle.

Cette ingénieuse et très vraisemblable conception du mécanisme régulateur de la concentration sanguine laisse immédiatement concevoir qu'à l'égard du sang, les divers produits de sécrétion peuvent être hypertoniques ou hypotoniques, ce que l'expérience démontre du reste : l'urine, la bile, les larmes rentrent dans la première catégorie ; au contraire la sueur, la salive, le suc gastrique enlèvent au sang plus d'eau que de molécules dissoutes et augmentent par conséquent sa concentration moléculaire.

Il est évident que tout ne se passe pas en réalité de façon aussi simple et que les transformations incessantes subies par les éléments dissous du fait de l'activité sécrétoire des glandes vient compliquer singulièrement le jeu de ce mécanisme régulateur.

En ce qui concerne le lait, liquide très complexe et très labile, dont un grand nombre d'éléments n'existent pas préformés dans le sang, et ont une origine mal connue, la question se présente entourée de difficultés particulières. M. Achard, en raison de la constance relative de son point de congélation hésite à le classer parmi les liquides de sécrétion et lui réserve une place à part, ne lui reconnaissant aucune action sur la concentration moléculaire du sérum sanguin et arguant du fait que la glande mammaire ne constitue pas à proprement parler un émonctoire.

Un certain nombre d'objections se présentent immédiatement contre cette conception qui nous paraît trop exclusive ; en effet une grande partie des principes solubles du lait — et précisément ceux qui conditionnent pour la plus grande part sa pression osmotique, préexistent dans le sang ; d'autre part l'ingestion par voie gastrique ou l'ingestion directe dans le torrent circulatoire de substances anormales ou en quantités anormales détermine leur passage dans le lait : tout le monde sait avec quelle prudence il convient d'autoriser certains aliments et d'administrer la plupart des substances médicamenteuses chez les nourrices.

Récemment, NAGELSCHMIDT a vérifié expérimentalement que si on augmente artificiellement la concentration saline du sang d'un animal, on obtient du même coup une augmentation parallèle de la concentration moléculaire du lait.

STRAUSS a communiqué en 1900 au Congrès de médecine de Wiesbaden les résultats de recherches analogues, d'où il ressort qu'à la suite de l'ingestion d'une notable quantité de sels, les variations du Δ du lait et du Δ du sang, suivent une marche sensiblement parallèle.

Au surplus, s'il est vrai que la concentration moléculaire du lait est sensiblement plus constante que celle des autres liqui-

des de sécrétion, au point qu'elle paraît approcher de la fixité du sang lui-même, il semble bien qu'on doive ne voir là qu'une simple différence de degré, tenant à des conditions particulières encore indéterminées et non une différence essentielle.

Il ne nous paraît donc nullement justifié d'assigner au lait une place à part parmi les produits de sécrétion, ce qui ne tendrait à rien moins que de la rapprocher des sérosités pathologiques qui ne présentent que de faibles oscillations. Il nous semble plus logique d'admettre que la sécrétion lactée possède, au même titre que les autres sécrétions, une action régulatrice — peut-être très minime — sur la concentration moléculaire du serum sanguin, et s'il est vrai que son rôle d'émonctoire soit secondaire et s'efface devant la fonction essentielle qui lui est dévolue d'élaborer les principes nutritifs destinés à l'accroissement des jeunes êtres; il n'en apparaît pas moins clairement qu'elle se comporte à tous autres égards, comme les sécrétions en général, dont les variations de concentration entraînent selon leur nature et leur fonction, des oscillations plus ou moins considérables du point de congélation.

Un seul exemple, avons-nous dit, est donné de déterminations parallèles portant à la fois sur le sang et le lait d'un même animal : KÖPPE qui les a effectuées donne de ses expériences les résultats suivants :

	<i>Δ du lait</i>	<i>Δ du serum</i>
Chèvre	0,611	0,611
Vache (moyenne)	0,552	0,554
Vache.	0,570	0,570
id.	0,560	0,570
id.	0,556	0,556
id.	0,540	0,535

Il conclut en conséquence que dans l'organisme animal le lait et le sérum sanguin sont en équilibre osmotique.

Déjà, rapprochant les valeurs données par les expérimentateurs pour Δ du sang de celles qu'il avait obtenues lui-même pour Δ du lait, les deux liquides provenant par conséquent d'animaux de même espèce, mais d'individus différents, il avait trouvé :

	Δ du lait	Δ du sérum
Vache	0,525-0,580	0,540-0,570
Chèvre	0,570-0,611	611
Femme	0,495-0,630	570

De même HENDERSONN, calculant la concentration moléculaire moyenne du lait de vache pour $\pi = 0,563$ et rapprochant cette valeur de celle donnée par Burgarsky et Tangl pour le sérum de bœuf ($\pi = 0,611$) a trouvé

$$\text{Conc. mol. du lait } \pi = \frac{0,563}{4,85} = 0,298 \text{ mol. gr.}$$

$$\text{— du sérum } \pi = \frac{0,61}{4,85} = 0,323 \text{ mol. gr.}$$

et déduit que le lait est hypotonique par rapport au sérum sanguin et que par conséquent la glande mammaire n'effectuait pas un travail de concentration des solutions.

Telles sont les quelques données que nous possédons actuellement sur cette question très intéressante de la concentration moléculaire relative du lait et du sérum sanguin. Les résultats publiés dans cet ordre d'idées sont encore trop peu nombreux pour qu'on puisse en tirer une conclusion ferme ; la question reste donc ouverte, mais serait-elle résolue d'une façon définitive qu'on ne pourrait expliquer par la seule différence de concentration,—comme l'a fait remarquer *Achard*,—les échanges qui ont lieu dans l'organisme vivant ; car si les lois de l'os

ment jouent en physiologie un rôle capital, il n'est pas certain que les membranes vivantes se comportent comme les membranes inertes ; en second lieu, les variations incessantes dans le renouvellement des liquides en présence, les variations de pression auxquelles ils sont soumis, les modifications histochimiques des éléments dissous sont autant de conditions inconnues qui interviennent, en sorte que le problème des échanges entre liquides organiques ne saurait se réduire à une simple question de différence entre leur degré de concentration et qu'en conséquence la cryoscopie seule est impuissante à en donner une solution satisfaisante.

CHAPITRE III

Sur l'influence des variations de composition du lait sur son point de congélation. — Altérations spontanées et falsifications.

La plupart des auteurs s'accordent à reconnaître qu'en dehors de la stérilisation en vase clos et de l'écémage qui — pour les raisons que nous avons dites — n'influencent nullement le point cryoscopique, toute modification spontanée ou artificielle dans la composition du lait pur et frais entraîne une variation très nette de son point de congélation.

Nous avons eu cependant l'occasion de relever, dans un des chapitres précédents, quelques opinions discordantes sur ce point.

En ce qui concerne l'écémage, le lait intégral aurait, selon HAMBURGER, un point de congélation un peu plus bas que celui du lait écémé et cette différence expliquerait, d'après cet auteur, pourquoi le lait obtenu à la fin de la traite présente un abaissement plus considérable que celui du début puisque le lait des différentes portions de la traite ne présente pas la même richesse en beurre. Nous pensons que l'élévation du point cryoscopique du lait de la dernière portion de la traite doit être rapportée, non pas à une richesse plus grande en beurre, mais à une richesse plus grande en principes solubles.

Nous ne rappellerons que pour mémoire les expériences contradictoires de *Holz*, montrant l'influence de l'écémage se

manifestant tantôt par un relèvement, tantôt par un abaissement de Δ ; de pareils résultats ne peuvent résulter que d'erreurs de technique. Tous les auteurs se sont élevés contre cette manière de voir ; les déterminations de Winter et Parmentier (1) entre autres ont montré que le lait intégral et le lait écrémé correspondant possédaient même Δ .

Sans attribuer une influence directe à l'écémage, certains auteurs se sont demandé s'il n'y avait pas lieu de tenir compte, dans la comparaison du Δ du lait intégral et du lait écrémé, du volume des éléments émulsionnés.

Bordas et Génin avaient déjà émis cette idée. Kœppe l'a reprise et opiné qu'en toute rigueur, dans le calcul de la concentration moléculaire d'un litre de lait par exemple, il y aurait lieu de déduire du volume total le volume des éléments émulsionnés, la solution n'occupant que 970cc. et non pas 1000 cc. pour une richesse en beurre de 30 gr. par litre.

Pour judicieuse qu'elle soit, cette notion ne se rapporte qu'au calcul de la concentration moléculaire ; or comme dans la cryoscopie usuelle on ne fait pas ce calcul et qu'on s'entient purement et simplement à l'expression donnée par le degré cryoscopique, la question n'a pas d'importance pratique.

En ce qui concerne l'influence de la stérilisation en vase clos, nous avons vu qu'il convenait de n'accepter qu'avec scepticisme les résultats de Hotz, en contradiction absolue avec ceux de Parmentier, de Nencki et Podczaski, et qui semblent encore témoigner d'une technique défectueuse.

Si donc l'écémage et la stérilisation en vase clos sont sans

(1) Nous avons été surpris de trouver sous la plume de M. Winter cette appréciation imprévue, à propos des expériences d'Hamburger : « Cet auteur s'est particulièrement occupé de l'écémage et a vu qu'un lait fraîchement centrifugé possède même Δ que le lait complet lui-même. » *Rev. inter. des falsifications*, nov.-déc. 1903, p. 152.

influence sur le degré cryoscopique, en revanche il est hors de conteste que la fermentation lactique produit une dépression cryoscopique très manifeste. C'était une notion évidente à priori, puisque le dédoublement du lactose donne naissance à quatre molécules d'acide lactique ; au reste depuis que la constatation en fut faite par Beckmann et Jordis, pas un auteur ne s'est élevé contre ce fait d'expérience, dont la chimie rend parfaitement compte. Certains auteurs ont donné des chiffres moyens pour valeur de cet abaissement par 24 heures ; ces chiffres n'ont pas grande signification, car l'abaissement s'accroît de façon très variable selon des conditions multiples, en particulier selon la température du lieu de conservation, la saison, lesensemencements spontanés, les associations microbiennes, etc.

MM. Winter et Parmentier ont donné pour valeur maxima du lait fermenté supportant l'ébullition sans coaguler le chiffre — 0,58 ; cela n'a rien d'absolu ; tout dépend de la valeur initiale de Δ après la traite ; pour notre part nous avons trouvé plusieurs fois des laits ayant pour Δ des chiffres atteignant 0,63 et 0,64 et même exceptionnellement 0,70 et qui cependant ne coagulaient pas à l'ébullition.

L'influence de l'addition d'eau sur le relèvement du point de congélation proportionnellement à la quantité ajoutée n'est pas plus discutée que celle de l'abaissement du fait de la fermentation lactique. Depuis les premiers travaux de Beckmann et Jordis, on s'accorde à reconnaître que la valeur de ce relèvement est d'environ 0,055 pour une dilution de 10 %. Nous avons déjà fait remarquer qu'en toute rigueur la proportionnalité n'est pas constante pour toutes les dilutions, ainsi que l'a montré Kœppe, et qu'il faut compter avec l'ionisation des solutions étendues ; toutefois l'approximation est suffisante prati-

quement et le calcul du mouillage peut s'effectuer sur ces bases.

M. WINTER a donné pour ce calcul une formule qui n'est exacte qu'à condition de faire le Δ du lait moyen normal différent selon les régions où on opère.

En effet si on prend systématiquement l'axe d'oscillation 0,55 comme le propose Winter, en supposant qu'on ait trouvé pour valeur de Δ du lait suspect 0,52, on a, en appliquant la formule de l'auteur :

$$E = 100 \frac{0,55 - 0,52}{0,57} = 5,4 \text{ soit un mouillage de } 5 \% \text{ env.}$$

tandis que si on prend pour valeur moyenne 0,58 qui est le degré de beaucoup de laits de certaines régions, il vient :

$$E = 100 \frac{0,58 - 0,52}{0,58} = 10,3 ; \text{ soit un mouillage de } 10 \%$$

Si le principe lui-même du relèvement de Δ sous l'influence du mouillage n'est pas en doute, ils'en faut que tous les auteurs soient d'accord sur la portée de son application au contrôle de l'état de pureté ou de mouillage des laits ; en effet, alors que certains expérimentateurs le préconisent, comme un moyen sûr et simple de mettre en évidence un mouillage même modéré les autres s'élèvent contre ce procédé de recherche et les objections qu'ils formulent sont de 2 ordres :

La constance du point de congélation du lait pur étant non pas absolue, mais très relative, au point qu'on observe fréquemment des écarts de plusieurs centièmes de degré, comment affirmer qu'un relèvement de 0,05 centièmes, qui correspond à une dilution de 10 % est bien le fait d'une addition d'eau et non pas tout simplement de telles ou telles conditions individuelles ?

Il est certain qu'un lait dont le Δ est voisin de 0° est mouillé mais alors son extrait sec est presque nul, sa densité voisine de

de 1; il est plus simple de déterminer l'extrait de la densité que le degré cryoscopique.

D'autre part, si le mouillage a été masqué par l'addition d'un liquide isotonique, comment le déceler par la seule cryoscopie?

Il serait oiseux de reprendre cette controverse dans laquelle Bordas et Génin sont intervenus comme les adversaires et Parmentier et Winter comme les ardents défenseurs de la cryoscopie. La question paraît d'ailleurs jugée maintenant que les plus ardents défenseurs de la cryoscopie proposent de lui adjoindre systématiquement la recherche d'autres constantes physiques. Rien n'est plus facile, quoiqu'on en ait dit, que de préparer des solutions isotoniques qui, ajoutées en toute proportion au lait normal avec ou sans écrémage préalable, n'altèrent en rien son point cryoscopique et il n'est pas nécessaire d'opérer avec une rigueur scientifique, pour obtenir des laits dont le degré cryoscopique se maintient dans les limites courantes d'oscillation (54 à 0,57).

Sans doute c'est une falsification qui ne peut être effectuée par les détaillants, les garçons laitiers ou les petits nourrisseurs, mais dans les grands dépôts, bien outillés en hommes et en matériel, où les procédés d'analyse rapide sont d'un usage journalier, il est facile de présumer que de telles corrections ne seraient qu'un jeu.

D'ailleurs si quelques-unes de ces substances altèrent la saveur du lait, il en est beaucoup qui, dans la proportion minime, où elles doivent s'employer, ne modifient en rien les propriétés organoleptiques du lait.

Pour obtenir des solutions isotoniques de $\Delta = 0,55$ il suffit de calculer la quantité de l'élément qu'il faut faire entrer en dissolution pour obtenir un litre de solution, et nous avons vérifié expérimentalement que le mouillage en toutes propor-

tions au moyen de telles solutions n'exerce aucune influence sur le Δ primitif du lait pur.

Les solutions que nous avons essayées sont les suivantes :

Chlorure de sodium.	9 gr. 20	par litre
Chlorure de potassium. . . .	11 gr. 42	—
Bicarbonate de soude.	11 gr. 50	—
Carbonate de soude anhydre. .	14 gr.	—
Carbonate de soude cristallisé.	40 gr. 70	—
Borate de soude anhydre. . . .	31 gr. 70	—
Borate de soude cristallisé. . .	60 gr.	—
Lactose.	110 gr.	—
Glycérine pure.	27 gr. 50	—
Phosphate disodique anhydre. .	27 gr. 90	—
Phosphate disodique cristallisé.	70 gr.	—

On voit à la seule inspection de ces chiffres que pratiquement un mouillage frauduleux ne peut être tenté qu'avec des solutions de glycérine, de chlorure de sodium, de bicarbonate de soude ou de lactose, employées séparément ou concurremment pour le mouillage d'un même lait.

Il nous paraît inutile d'insister davantage sur l'erreur commise par certains auteurs en préconisant la cryoscopie comme le procédé de choix pour reconnaître rapidement la pureté d'un lait, puisqu'on peut facilement mélanger au lait intégral une des solutions précédentes sans modifier la saveur du lait ni l'abaissement de son point de congélation.

La détermination du Δ du lait doit être nécessairement complétée par l'analyse chimique et comparée aux autres constantes physiques et chimiques du lait normal (densité, cendres). C'est seulement dans ces conditions qu'elle pourra donner dans quelques cas une indication utile.

Dans le cas de mouillage notamment, cette comparaison des

constantes précitées avec le Δ obtenu est indispensable. En veut-on un exemple ? Considérons un lait marchand de $D = 1,033$ à 15°C , laissant 7 gr. de cendres à l'incinération et ayant pour $\Delta = 0,55$. Le mélange à 9 litres de ce lait d'un litre d'eau renfermant 27 gr. 50 de glycérine donne un nouveau lait dont le Δ demeure invariablement 0,55 mais dont la densité s'est abaissée à 1,030 et le poids des cendres à 6 gr. 30.

De même un mouillage à $1/5$ avec 8 litres de lait, 1 litre de solution glycérinée isotonique et 1 litre de solution bicarbonatée isotonique ne modifie pas le Δ , mais donne pour densité 1,0276 et pour poids des cendres 5 gr. 72.

La densité et le poids de cendres anormaux d'un semblable mélange mettront immédiatement sur la voie d'une falsification que la cryoscopie seule était impuissante à découvrir,

CHAPITRE IV

Etude expérimentale du point de congélation des éléments solubles du lait.

KœPPE s'est efforcé le premier de rechercher quelle part revenait à chacun des éléments dissous dans l'abaissement total du point de congélation du lait. Partant de ce principe que la cryoscopie renseigne sur la concentration moléculaire des solutions sans toutefois permettre de connaître la nature des molécules qui participent à l'abaissement, il s'était efforcé, en se basant sur les données de l'analyse chimique, de calculer l'abaissement de chacune des substances suivant la quantité où elles existent dans le lait. Considérant que d'une part la molécule d'albumine, en raison de son poids moléculaire élevé relativement à sa faible concentration dans le lait ne peut avoir qu'une part minime dans l'abaissement cryoscopique et que d'autre part le beurre n'étant pas dissous mais seulement en suspension ne saurait entrer non plus en ligne de compte — sauf à évaluer dans le calcul de la concentration, le volume des graisses émulsionnées — il en déduisait qu'on reste en présence des sels et du lactose qui conditionnent, dans leur ensemble, la pression osmotique du lait.

En prenant pour valeur moyenne de Δ le chiffre 0,562 et en l'utilisant pour le calcul de la concentration moléculaire

d'un litre de lait, il trouvait en appliquant la formule d'Ostwald :

$$\pi = \frac{0,562}{1,85} = 0,304 \text{ mol. gr.}$$

En calculant la concentration moléculaire du lactose et de l'acide citrique d'après la composition moyenne admise il trouvait pour le lactose $\frac{42,5}{34,2} = 0,124$ mol. gr. et pour l'acide citrique $\frac{1,8}{210} = 0,008$ soit ensemble 0,132 mol. gr. qui soustraites du chiffre global 0,304 laissent 0,172 mol. pour expression de la concentration en sels, albumine et matières inconnues ; considérant la molécule d'albumine comme pratiquement négligeable, il attribuait approximativement la valeur 0,172 mol. gr. à la concentration moléculaire du lait *en sels*.

En faisant le même calcul pour le lait de femme, il trouvait en utilisant la valeur moyenne 0,589.

$$\pi = \frac{0,589}{1,85} = 0,318 \text{ mol. gr.}$$

et pour concentration moléculaire des sels 0,113 mol. gr.

Il en concluait que la molécule d'albumine du lait de femme devait avoir une action osmotique et par suite un poids moléculaire peu élevé ou bien qu'alors le lait de femme contient d'autres molécules agissantes de nature indéterminée.

Nous avons songé à reprendre cette question expérimentalement. Nous avons soumis à l'épreuve cryoscopique différentes solutions aqueuses de lactose et de sels au titre correspondant à la teneur du lait en ces corps.

Partis des données moyennes adoptées par les auteurs nous avons ainsi déterminé expérimentalement l'abaissement cryoscopique de solutions titrées de chlorure de sodium, chlorure de potassium, citro-phosphate de chaux et lactose.

Ensuite, nous basant sur la loi de Raoult relative aux abais

sements partiels, nous avons déterminé l'abaissement du mélange de ces diverses substances introduites dans la même solution.

En admettant pour taux moyen de chacune dans le lait les chiffres suivants :

Chlorure de sodium.		0 gr. 80	par litre
» de potassium		1 gr. »	»
Lactose.		50 gr. »	»
Phosphate bicalcique.		5 gr. 40	} = 6 gr. 90
tenu en dissolution par :			
Acide citrique.		1 gr. 50	

on a une solution qui laisse par incinération 7 gr. 2 de cendres. Pratiquement pour obtenir une pareille solution artificielle, il faut recourir à un artifice chimique ; voici comment nous avons procédé :

On dissout d'une part dans 100 gr. d'eau distillée :

Phosphate de soude sec.		0 gr. 28
— de potasse sec.		0 gr. 36

qu'on ajoute à une solution préparée avec :

Eau distillée.		100 gr
Chlorure de Ca. anhydre.		0 gr. 45

On complète à 240 cc. en ajoutant de l'eau distillée, on laisse déposer le phosphate bicalcique formé par double composition, on enlève les 2/3 du liquide clair, soit 160 cc. il reste donc 80 cc. auxquels on ajoute 20 cc. pour ramener le volume à 100 cc.; on ajoute à ces 100 cc. de solution :

Acide citrique.		0 gr. 15
Lactose.		5 gr.

On agite de façon à dissoudre complètement le phosphate de chaux qui s'était précipité,

Cette solution renferme, dissous dans 100 cc. d'eau.

Chlorure de sodium. . . .	0 gr. 08
— de potassium. . . .	0 gr. 10
Citro-phosphate de Ca. . .	0 gr. 69
Lactose.	5 gr.

Une pareille solution évaporée laisse par calcination du résidu 0,72 de cendres, ce qui correspond à 7 gr.20 par litre.

Le Δ de cette solution a été trouvé par expérience 0°49.

Si on calcule l'abaissement théorique d'après celui des éléments en solution, on est amené à faire la somme des abaissements suivants :

Δ Chlorure de Na (0 gr. 08) =	0°0488
Chlorure de K (0 gr. 10) =	0,047
Citro-phosp. Ca (0 gr. 69) =	0,151
Lactose (5 gr.) =	0,250
	0,4968

Soit très sensiblement, pour valeur de l'abaissement, les mêmes chiffres par le calcul et l'expérience.

Nous avons également recherché le Δ d'une solution aqueuse de caséine du lait de vache tenu en solution au moyen du carbonate neutre de soude.

La caséine que nous avons employée était précipitée par l'acide acétique dans le lait complètement dégraissé par la liqueur éthéro-alcoolique d'Adam, soigneusement lavée à l'eau distillée et redissoute dans une solution aqueuse de carbonate de soude neutre.

A l'analyse cette solution a donné les résultats suivants :

Eau.	100 gr.
Caséine séchée à 110°. .	2 gr. 650
Carbonate de Na anhydre. .	1 gr. 072

Le Δ théorique de cette solution calculé d'après la teneur en carbonate de soude est donné par :

$$0,39 \times 1,072 = 0,418$$

Cette même solution a donné expérimentalement pour valeur de $\Delta = 0,42$.

Il nous paraît légitime de déduire de cette série d'expériences deux ordres de conclusions :

En premier lieu, *la présence de la caséine n'influe en rien sur l'abaissement du point de congélation*, alors même qu'elle se trouve dans la proportion de 26 gr. 50 par litre, chiffre qui n'est pas très éloigné de sa teneur moyenne dans le lait ; ce fait peut s'expliquer soit par la valeur considérable du poids moléculaire de la caséine, soit par cette autre considération que la caséine n'existe pas dans le lait à l'état de véritable dissolution ; hypothèse qui s'accorde avec les opinions de Duclaux et d'Arm. Gautier sur l'état de la caséine dans le lait ; il est à remarquer au surplus que ces deux explications ne sont nullement incompatibles.

En second lieu, *l'abaissement cryoscopique du lait paraît devoir être uniquement imputé aux éléments solubles* (lactose et sels) indépendamment de la proportion de caséine et de beurre qu'il renferme.

CONCLUSIONS

1. Le principe même de la cryoscopie permet de prévoir que l'abaissement du point de congélation du lait ne peut être un point rigoureusement fixe ; c'est un principe qui n'a été établi avec rigueur que pour les solutions de corps définis à condition qu'ils ne réagissent ni entre eux, ni sur le dissolvant et qu'aucun d'eux ne se comporte vis-à-vis d'un autre comme un dissolvant, à la faveur du mélange.

2. Dans des dissolutions de tels mélanges, chaque substance, en vertu de la loi des abaissements partiels de Raoult, produit pour son compte un abaissement proportionnel au nombre des particules dissoutes (molécules entières ou ions libres) en sorte que le point cryoscopique du mélange est égal à la somme des abaissements qu'exigerait la solidification de chacune des substances, si elle était dissoute seule.

3. Mais lorsqu'il s'agit d'humeurs organiques dans la composition desquelles entrent de nombreuses substances solubilisées la plupart du temps à la faveur d'actions histo-chimiques complexes, on peut présumer que l'hétérogénéité et l'instabilité des substances dissoutes, leur tendance à réagir sous l'action de divers ferments, soit entre elles, soit vis-à-vis du dissolvant en donnant des hydrates à poids moléculaires variables sont autant de causes capables de modifier la concentration moléculaire et de faire varier le point cryoscopique.

4. En ce qui concerne le lait, ces prévisions théoriques sont

en partie confirmées par l'expérience et en présence des résultats obtenus, on peut affirmer que le Δ du lait naturel, pur et intégral, de source connue, varie dans des limites appréciables (0,51 à 0,57). Néanmoins ces variations ne sont pas tellement considérables qu'on ne puisse, pour une espèce donnée, admettre la *constance relative* du point de congélation.

5. Pour apprécier les éléments de ces variations, il était indiqué de rechercher le point cryoscopique des éléments du lait. L'expérience montre que le beurre et la caséine n'ont aucune influence sur le Δ du lait, *uniquement conditionné* par le taux des sels et du lactose qu'il contient.

6. Quoi qu'en aient dit les partisans de la cryoscopie, il est très facile de falsifier le lait en maintenant son point cryoscopique dans les limites d'oscillation adoptées par les auteurs, soit en effectuant des *mouillages isotoniques* soit par *mouillage combiné à l'emploi de conservateurs hypertoniques*.

7. Les solutions employées dans ce but ne modifient pas, vu leur faible titre, les propriétés organoleptiques du lait.

8. Le beurre étant en suspension et non en dissolution, la cryoscopie ne donne aucun renseignement sur l'*écrémage* et partant sur la diminution de la valeur nutritive des laits.

9. En résumé, la cryoscopie n'est d'aucun secours dans l'étude des falsifications du lait ; elle ne peut en aucune façon caractériser la fraude puisqu'elle ne renseigne ni sur l'*écrémage*, ni sur le mouillage, ni sur l'addition de substances conservatrices. C'est donc un moyen d'expertise illusoire : bien plus, employée systématiquement elle constituerait une source d'erreurs pour l'expert en le dispensant de recourir à l'analyse chimique, et tout en méconnaissant la fraude, elle pourrait faire suspecter des laits réunissant les conditions exigibles des laits marchands.

C'est tout au plus si on peut considérer l'indice cryoscopique

comme un renseignement complémentaire qui vient s'ajouter aux autres données physiques et chimiques (densité, beurre, cendres) ; en aucun cas elle ne peut les suppléer.

Dans l'état actuel de la science, en dépit des tentatives de déterminations de prétendues constantes physiques nouvelles, l'analyse chimique du lait en ses principes immédiats et la détermination de ses constantes physico-chimiques (cendres, densité, etc.), par les procédés scientifiques en usage sont seules capables de mettre en évidence les altérations et falsifications du lait, de permettre la vérification des fournitures de lait et d'aider à la répression de la fraude.

Complétée par l'examen bactériologique, elle satisfait pleinement aux légitimes exigences de l'hygiène publique.

Vu : le Président de la thèse,

A. CHANTEMESSE.

Vu : le Doyen,

DEBOVE.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Université de Paris,

L. LIARD.

PROTOCOLES DES EXPÉRIENCES

N° 1.

Correction du zéro

21. 9. 1905

T = 18° C.

P = 750 ^{m/m}

Surfusion : 2°20

Relèvement du zéro = + 0,06

N° 2.

21. 9. 1905

Solution NaCl à 1 %

T = 18° C.

P = 750 ^{m/m}

1. Δ = 0,60 + 0,06 Surf. 3°40

2. Δ = 0,60 + 0,06 Surf. 2°30

Δ = - 0,66.

N° 3.

22. 9. 05

Solution de :

NaCl	0,05	}	%
KCl	0,10		
So ₄ K ₂	0,10		
(PO ₄)Ca ² H ²	0,20		
Citrate d'AzH ₄	1,20		

Δ = 0,31 + 0,06 = 0,37.

Surfusion : 3°30

Vitesse moyenne de refroidiss^t

1° en 1'43"

N° 4.

22. 9. 05

Solution de :

CaCl ₂	0,33	}	%
Po ₄ Na ₂ H	0,22		
Po ₄ K ² H	0,27		
Acide citrique	0,15		
Lactose	5,00		

Δ = 0,58 + 0,06 = 0,64.

Surfusion : 2°20

Vitesse moy. de refroidissement

1° en 1'12"

N° 5.

23. 9. 05

Solution de :

NaCl	0,059	}	%
KCl	0,100		
(Po ₄) ² Ca ² H ²	0,160		
—	0,270		

Acide citriq. 0,150

Surfusion : 2°40

Δ = 0,38 + 0,06 = 0,44.

N° 6

25. 9. 1905.

Solution de :

NaCl	0,080	}	%
KCl	0,100		
(PO ₄) ² Ca ² H ²	0,540		
Citrate Na	0,400		
Lactose	5,00		

Δ calculé = 0,533	{	NaCl	0,0488
		KCl	0,047
		(Po ⁴) ² Ca ² H ²	0,152
		Citr. Na	0,036
		Lactose	0,250
			<u>0,5338</u>

1. Δ obs. $0,445 + 0,06 = 0,505$

Surfusion 2°50

2. Δ obs. $0,445 + 0,06 = 0,505$

Surfusion = 2°38

N° 7

27. 9. 05.

Solution de :

Po ⁴ Na ² H	0,28	{	0,30 KCl
Po ⁴ K ² H	0,36		
NaCl sec	0,45		
Eau dist.	240 cc.		

Mêler et laisser reposer. Enlever les 2/3 du liquide clair, soit 160 cc., il reste 80 cc. ; compléter à 100 cc. avec de l'eau distillée.

Ajouter :

Acide citrique 0 gr.15

Lactose 5 gr.

Δ observé = $0,43 + 0,06 = 0,49$

Surfus. = 2°90

Vitesse moy. de refroidissement

1° en 3' 40"

Δ calculé :

NaCl :	0,0488
KCl	0,047
Citro-phosph. de Ca	0,151
Lactose	<u>0,250</u>

$\Delta = 0,4968$

N° 8

6. 10. 05

Solution de caséine du lait de vache.

$\Delta = 0,36 + 0,06 = 0,42$

Surfusion 3°54

T = 44°5

P = 766

Δ calculé d'après la teneur en carbonate de soude :

$\Delta = 0,39 > 1,072 = 0,418$

La caséine précipitée par l'acide acétique et lavée avec soin est redissoute dans l'eau dist. alcalinisée par le carbonate de Na neutre. Cette solution renfermait :

Caséineséchée à 110° 2 gr.650

Carb. de Na anhydre 1 gr.072

Eau 100 gr.

N° 9

22. 9. 05

Lait de mélange.

$\Delta = 0,50 + 0,06 = 0,56$

Surfus. : 2°30

Vitesse moyenne 1°23"

N° 10

23. 9. 05

Lait de mélange.

$\Delta = 0,49 + 0,06 = 0,55$

Surfus. : 2°30

Vitesse moy. 8°25"

N° 11

25. 9. 03

Lait de 48 heures, caillé, en partie écrémé.

$$\Delta = 0,71 + 0,06 = 0,77$$

Surfus. : 3°40

N° 12

25. 9. 03

Lait de mélange.

$$1. \Delta = 0,480 + 0,06 = 0,540$$

$$2. \Delta = 0,475 + 0,06 = 0,535$$

Surfus. : 2°46

N° 13

27. 9. 03

Lait de mélange.

$$\Delta = 0,49 + 0,06 = 0,55$$

Surfus. 3°0

Vitesse moyenne 5°40"

N° 14

27. 9. 03

Le même, écrémé par centrifugation pendant 30'

$$\Delta = 0,49 + 0,06 = 0,55$$

Surfus. : 2°31

Vitesse moy. 4°10"

N° 15

28. 9. 03

Lait de 36 heures, non coagulé à l'ébullition.

$$\Delta = 0,57 + 0,06 = 0,63$$

Surfus. : 2°50

Vitesse moyenne 1° en 3'

N° 16

28. 9. 03

Lait de mélange

$$\Delta = 0,50 + 0,06 = 0,56$$

Surfus. : 3°10

Vitesse moy. 2°30"

N° 17.

29. 9. 03

Lait frais de mélange

$$\Delta = 0,51 + 0,06 = 0,57$$

T = 17°

P = 756 m/m

Surfus : 3°50

Vitesse moy. 4°10".

N° 18.

6. 10. 03

Lait frais de mélange

$$\Delta = 0,50 + 0,06 = 0,56$$

T = 14°,5

P = 766 m/m

Surfus. : 2°80

N° 19.

11. 10. 03

Lait frais de mélange.

Traite du soir.

$$\Delta = 0,485 + 0,06 = 0,545$$

Surfus. : 2°30

P = 768 m/m

T = 13°5

N° 20.

Lait de dépôt.

$$\Delta = 0,51 + 0,06 = 0,57$$

Surfus. : 3°.

T = 13°5

P = 768 m/m

N° 21.

17. 10. 03.

Lait de 24 heures.

P = 664 m/m

T = 17°

$$\Delta = 0,54 + 0,06 = 0,60$$

Surfus. : 2°80

N.-B. Ne coagule pas à l'ébullition.

N° 22.

18. 10. 05

P = 765^m/_m

T = 17°

Lait de 36 heures.

$\Delta = 0,58 + 0,06 = 0,64$

Surfus. : 2°80

Ne coagule pas à l'ébullition.

N° 23

18. 10. 05

Le même, 42 heures

$\Delta = 0,60 + 0,06 = 0,66$

Surfus. : 2°70

Coagulation à l'ébullition

N° 24

19. 10. 05

Solution de glycérine à 2,7 %

$\Delta = 0,52 + 0,06 = 0,58$

Surfus. : 2°

N° 25

21. 10. 05

T = 16°

P = 764^m/_m

Lait de 36 heures

$\Delta = 0,605 + 0,06 = 0,665$

Surfus. : 1°76

Coagule à l'ébullition

N° 26

21. 10. 05

Lait de 12 heures

$\Delta = 0,64 + 0,06 = 0,70$

Surfus. : 2°60

Ne coagule pas à l'ébullition

N° 27

22. 10. 05

Lait de 40 heures (n° 25)

$\Delta = 0,64 + 0,06 = 0,70$

Surfus. : 2°40

Ne coagule pas à l'ébullition

N° 28

22. 10. 05

P = 762^m/_m

T = 17°5

Lait de 24 heures

$\Delta = 0,585 + 0,06 = 0,645$

Ne coagule pas à l'ébullition

N° 29.

22. 10. 05

Lait de 18 heures

$\Delta = 0,49 + 0,06 = 0,55$

Surfus. : 1°40

P = 762^m/_m

T = 17°5

N° 30.

22. 10. 05

Lait frais de $\Delta = 0,70$ (n° 25)

Après ébullition à l'air libre pen-

dant 15' $\Delta = 76 + 0,06$

$= 0,82$

Surfus. : 3°60

N° 31

22. 10. 95

Lait frais de $\Delta = 0,05$

Monillé à 10 % avec une solution
de glycérine à 2,74 %.

de $\Delta = 0,58$.

$\Delta = 0,50 + 0,06 = 0,56$

Surfus. : 2°30

N.-B. Saveur normale.

N° 32.

6. 10. 05

T = 14°5

P = 766^{m/m}

Lait de femme Ipare 21 ans

Mauriceau n° 6.

Lait de 8 jours

$\Delta = 0,505 + 0,06 = 0,565$

Surfus. : 4°40

N° 33.

7. 10. 05

P = 767^{m/m} T = 13°5

Lait de femme. Marg. B...

Ipare 22 ans, bien portante acc.

le 1^{er} octobre

Bandelocque n° 7

$\Delta = 0,525 + 0,06 = 0,585$

Surfus. : 2°18.

N° 34.

9. 10. 05

P = 769^{m/m} T = 14°5

Même femme.

Lymphangite du 8 octobre.

$\Delta = 0,51 + 0,06 = 0,570$

Surfus. : 2°10

N° 35.

9. 10. 1905

P = 769^{m/m} T = 14°5

Lait de femme. Marie S...

Mauriceau, n° 8.

Primipare, 24 ans, bien portante.

Acc. 2 oct. 05

$\Delta = 0,545 + 0,06 = 0,605$

Surfus. : 2°56

N° 36.

11. 10. 05

P = 768^{m/m} T = 13°5

Lait de femme. Louise V...

28 ans. Mauriceau, n° 9, 6^e jour.

Vpare, bien portante

Acc. le 5 oct.

$\Delta = 0,475 + 0,06 = 0,535$

Surf. : 1°60.

N° 37.

12. 10. 05

Lait de femme. Marie S...

Mauriceau, n° 8.

Primipare, 24 ans, bien portante.

Acc. 2 oct.

$\Delta = 0,53 + 0,06 = 0,59$

Surf. : 2°86

N° 38.

12. 10. 05

Lait de femme. Louise V...

Mauriceau, n° 9, 7^e jour.

Vpare bien portante, 28 ans.

$\Delta = 0,525 + 0,06 = 0,585$

Surfus. : 2°60

N° 39.

13. 10. 05

P = 761^{m/m} T = 15°

Même lait que le précédent.
8^e jour.

$\Delta = 54 + 0,06 = 0,60$

Surfus. : 3°06

N° 40.

13. 10. 05

Cendres du lait de femme.

$\Delta = 0,065 + 0,06 = 0,125$

N° 11.

14. 10. 05

Même lait que le précédent. $P = 765^{m/m}$ $T = 15.5$.

9^e jour $\Delta = 0,555 + 0,06 = 0,615$

Surfus. : 3.54.

N° 12

16. 10. 05

$P = 762^{m/m}$ $T = 16.5$

Lait de femme; même femme
que le précédent. 11^e jour.

$\Delta = 53 + 0,06 = 0,590$

Surfus. : 2.06

N° 15

19. 10. 05

Lait de femme. Angèle C...

II pare 21 ans. N° 14, Mauriceau

Acc. le 16 oct. 3^e jour.

$\Delta = 0,52 + 0,06 = 0,58$

N° 13

18. 10. 05

$P = 763^{m/m}$ $T = 17^0$

Lait de femme Madel. A...

I pare, 30 ans. N° 17, Bandelocque

Acc. le 14 oct. 4^e jour

$\Delta = 0,505 + 0,06 = 0,565$

Surfus. : 2.70

N° 16

20. 10. 05

Même femme que le précédent.

4^e jour

$\Delta = 0,51 + 0,06 = 0,57$

Surfus. : 1.60

N° 14

19. 10. 05

$P = 763^{m/m}$ $T = 17^0$

Même femme que le précédent.

5^e jour

$\Delta = 0,50 + 0,06 = 0,56$

Surfus. : 2.60

N° 17

20. 10. 05.

Lait de femme. Clémentine M...

I pare 18 ans. N° 24, Mauriceau

Acc. le 15 oct. 5^e jour

$\Delta = 0,54 + 0,06 = 0,60$

N° 18

20. 10. 05

Lait de femme. Alexandrine T..., III pare, 29 ans, bien portante :

N° 4, Mauriceau.

Acc. 17 oct. 3^e jour.

$\Delta = 0,515 + 0,06 = 0,575$

Surfus. : 2.40

BIBLIOGRAPHIE

1. **Abegg**. — Cryoscopie de précision. *Zeit. phys. chem.* 1897, XX, 207.
Analyse in *Bull. Soc. chim.* Paris, 1897, n° 9, p. 658.
2. **Achard**. — Nouveaux procédés d'exploration. Paris, 1903.
3. **Achard**. — Le mécanisme régulateur de la composition du sang. *Presse médicale*, 1901-11 sept., p. 133.
4. **Abati et Sohn**. — Physikalische Eigenschaften der Kuhmilch *Milchzeitung*, 1899, t. 28, p. 177.
5. **Ardin-Delteil**. — La cryoscopie et ses applications médicales. *Bull. médical*, 1901, n° 2, p. 9.
6. **Barthe**. — Observat. sur la cryoscopie du lait de femme. *Journ. pharm. et chimie*, 1904, n° 8, p. 355.
7. **Basset**. — Sur la cryoscopie du lait de vache. *Bull. Soc. pharm. Bordeaux*, 1893, p. 325.
8. **Béchamp**. — Sur le point de congélation du lait de vache. *Bull. Soc. chim.* Paris, 1897, n° 14, p. 673.
9. **Beckmann**. — Beitrag zur Milchanalyse. *Milchzeitung*. Bremen, 1894 n° 44. p. 703.
10. **Bernard L. J.** — La cryoscopie et ses applic. cliniques. *Revue de médecine* 1902, p. 200.
11. **Bomchtein**. — La cryoscopie du lait et sa valeur pratique. — *Rousski Vrach.* 17 janv. 1904, p. 90.
12. **Bogorodsky**. — Sur les cryohydrates. *Journ. Soc. phys. et chim.* 1896, t. 27, p. 346 et t. 28, p. 1.
13. **Bordas et Génin**. — Sur le point de congélation du lait de vache. *C. R. Acad. des Sciences*, 31 août 1896, p. 425.
14. **Bordas et Génin**. — Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait. Réponse à M. Winter. *C. R. Acad. des Sciences*, 1897-8 mars, p. 508.
15. **Bordier (H.)**. — La cryoscopie et ses applications biologiques. Lyon, 1903.
16. **Bordier (H.)**. — Les actions moléculaires dans l'organisme. Paris, 1900.
17. **Bousquet**. — Recherches cryoscopiques sur le sérum sanguin. Paris, 1899.
18. **Burarsky et Taugl**. — Untersuchungen über die molekularen concentrations verhältnisse des Blutserum. *Arch. f. die ges. physiol.*, 1897, 72, p. 531.
19. **Carlinfanti**. — Analyse cryoscopique du lait. *Gazzetta chim. italiana*, 1897, t. 27, p. 460.

20. **Cazeneuve** (P.). — Recherches sur la fermentation lactique. Lyon, 1893.
21. **Chanoz** (M.). — Considérations sur la pression osmotique et quelques propriétés des dissolutions. Lyon, 1899.
22. **Chanoz** (M.). — Conductibilité électrique des liquides et du sang en particulier. *Arch. d'électr. médic.*, 1901, ix, 413.
23. **Chassevant** (A.). — Chimie physiologique. Paris, 1905. Sécrétion lactée, lait, p. 161.
24. **Claude et Balthazard**. — Cryoscopie des urines. Paris, 1901.
25. **Cohen** (E.). — Vorträge für Aerzte über physikal. Chemie. Leipzig, 1901.
26. **Cothureau** (A.). — Etude sur la recherche du mouillage dans le lait par la réfractométrie. Paris, 1905.
27. **Danilewsky** (A.). — Etat du phosphate de calcium dans le lait. *Gazette cliniq. de Botkin*. (Analysé in *Journ. Physiol. et Pathol. gén.*, 1901, n° 4, p. 619.
28. **Dastre**. — Tome I. Chaleur, in *Traité de Physique biologique d'Arsonval*, Chauveau, Gariel, Marey. Paris, 1904.
29. **Desmoulière** (A.). — Sur la cryoscopie du lait. *Journ. Pharm. Chim.*, 1904, XX, 499. — *Union pharmaceut.*, 1904, p. 422 et 1905, p. 52.
30. **Diffloth**. — La question du lait au point de vue zootechnique. *Presse médic.*, 1904, n° 17, p. 131 et n° 27 p. 211.
31. **Dreser**. — Ueber Diurese und ihre Beeinflussung durch pharmakologische mittel. *Arch. f. exp. Pathol. und pharmakol.*, 1892, XXIX, 303.
32. **Duclaux** (E.). — Le lait. Paris, 1894.
33. **Duclaux** (E.). — Principes de laiterie. Paris (s. d.), p. 439.
34. **Duclaux** (E.). — Falsification des subst. alimentaires. VI, Lait. *Annales Inst. Pasteur*, 1896, X, 244.
35. **Ducros**. — Contribution à l'étude des constantes physiques du lait. Montpellier, 1905.
36. **Ducros et Imbert** (H.). — Sur les constantes physiques du lait. *Bull. Sciences Pharmacol.*, février 1905.
37. **Ducros et Imbert** (H.). — Détermination comparative du mouillage des laits par cryoscopie et réfractométrie. *Bull. Sciences pharmacol.*, sept. 1905.
38. **Freundler**. — Tonométrie et cryoscopie. *Rev. gén. des Sciences*, 15 juin 1894.
39. **Fontaine** (G.). — Appareil pour la cryoscopie du lait, in Poulenc. Nouveautés chimiques, 1905.
40. **Frédéricq** (L.). — Sur la concentration moléculaire des solutions d'albumine et de sels. *Arch. de biologie de v. Beneden*, 1904, XX, 731.
41. **Friedenthal** (H.). — Ueber die Genauigkeit von Messungen der Gefrierpunktniedrigung bei Anwendung kleinen Flüssigkeitsmengen. *Centralbl. f. Physiol.*, 1900, 14, p. 157.
42. **Gautier** (A.). — Leçons de chimie biologique. Paris, 1897.
43. **Gautier** (H.). — La cryoscopie. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1890, II, p. 86 et 131.
44. **Girard** (Ch.). — Analyse des matières alimentaires. Paris, 1904.
45. **Girard** (Ch.). — Documents sur les falsifications alimentaires, 2^e rapport. Paris, 1884, p. 285.

46. **Guiraud et Lasserre.** — *C.-R. Acad. des Sciences*, 22 août, 1904.
47. **Gilson (E.).** — Nouveau cryoscope. *Chemiker Zeitung*, 1903, n° 76, p. 926. Analysé in Poulenc. — Nouveautés chimiques, 1904.
48. **Hamburger.** — Déterminat. du Δ du lait comme moyen de déterminer le mouillage. *Monit. scientifique. Quesneville*, 1897, livr. 666, p. 462.
49. **Hamburger.** — Déterminat. de la tension osmotique des liquides albumineux. *Rev. de médecine*, nov. 1895.
50. **Hendersonn.** — The physikal chemistry of Milk. *Journ. of med. Research* X, n° 1, p. 127.
51. **Hotz (H.).** — Physikalisch chemische Untersuchungen uber Kuhmilch. Zurich, 1902.
52. **Imbert (H.).** — Tome I. (chaleur) in *Traité de Physique biologique d'Arsonval*. Chauveau, Gariel, Marey. Paris, 1901.
53. **Imbert (A.).** — Les conséquences des nouvelles méthodes d'analyse du lait. *Bull. Pharm. du Sud-Est*, mars 1904, p. 117.
54. **Jacoangeli.** — Sur la cryoscopie du lait. *Bollet. della Reale accad. di Roma*, 1903, XXIX, p. 83. (Analysé in *Maly's Jahresbericht. Wiesbaden*, 1903, p. 352.
55. **Javal (A.).** — Les effets physiolog. et therap. de la déchloruration *Arch. gén. de méd.*, 18 juil. 1905.
56. **Jordis (E.).** — Uber milchanalyse. Erlangen, 1891.
57. **Kœppe (E.).** — Vergleichende untersuchungen uber den Salzgehalt der Frauen-und Kuhmilch. Giessen, 1898.
58. **Kœppe (E.).** — Physikalische chemie in der Medizin. Wien, 1900.
59. **Koranyi (von).** — Cryoscopie des sérosités. *Deutsche arch. f. kl. médiz.* 1900.
60. **Laan (van der).** — Chemisch. physik. Onderzoekingen der Melk. Utrecht, 1896.
61. **Lajoux (H.).** — Considérations sur l'analyse chimique et la cryoscopie du lait. *Journ. pharm. et chim.*, 1905, n° 12, p. 577.
62. **Lajoux (H.).** — La question du lait. Mouillage et écrémage. Analysé et cryoscopie. Reims, 1904.
63. **Lam (A.).** — Pharmak. Weekbl. v. Nederland, n° 50, p. 25. Analyse in *Jahresbericht chem. d. Nahrungs und genuss. mittel*, 1899, p. 8.
64. **Langlois (J. P.).** — Le lait. Paris, 1902.
65. **Launoy (L.).** — Aperçu sur la composition chim. du lait. *Biologie méd.*, 1904, n° 9, p. 353.
66. **Laubry (Ch.).** — Etude et interprétation de quelques phénomènes critiques morbides. Paris, 1903.
67. **Lezé.** — Le point de congélation du lait. *La Laiterie*, 1896, VI, p. 105.
68. **Lœper.** — Le mécanisme régulateur de la composition du sang. Paris, 1903.
69. **Maillard.** — De l'intervention des ions dans les phénomènes biologiques. *Journ. de physiol.*, 1905, I, p. 4.
70. **Meudeleef (D.).** — Principes de chimie. Paris (s. d.).
71. **Mouren.** — Anomalies cryoscopiques. *Journ. pharm. et chim.*, 1901-2, p. 324.
72. **Mulon.** — Applications médicales de la cryoscopie. Paris, 1901.
73. **Nagelschmidt.** — Uber alimentäre beeinflussung der osmot. Druckes

- des Blutes. *Zeitschr. f. Klin. Medezin*, 1901, 42, p. 274. (Cité par Schnorf).
74. **Nenki et Podczaski**. — Sur la cryoscopie du lait. *Gazzetta lekarska*, 1903, 38, p. 431 (Analysé in *Annales de chim. analytique*, 1904, p. 275).
75. **Nernst et Abegg**. — Über den gefrierpunkt verdünnte Lösungen. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1894, XV, p. 681.
76. **Nolf**. — Technique de la cryoscopie du sang. *Arch. de Biologie*, 1903, t. XX, p. 1-24.
77. **Parmentier**. — La cryoscopie du lait et ses applications. *Presse méd.*, 1903, n° 18 et 26.
78. **Parmentier**. — La cryoscopie du lait. *Bull. soc. médic. des hôpitaux*, février 1903, p. 213.
79. **Ponsot (A.)**. — Sur la cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme. *Bull. soc. chim.*, 1897, 3^e s., XVII, p. 673 et 737.
80. **Ponsot (A.)**. — *Ibidem* (note complémentaire), p. 840.
81. **Ponsot (A.)**. — Mesures cryoscopiques. *Bull. soc. chim.*, 1897, 3^e s., XVII, p. 387 et 395.
82. **Ponsot (A.)**. — Cryoscopie de précision. *Bull. soc. chim.*, 1897, 3^e s., XVII, p. 462, 578, 580, 741, 743.
83. **Ponsot (A.)**. — Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues. Th. Paris, 1896.
84. **Ponsot (A.)**. — Sur les cryosels. *Bull. soc. chim.*, 1895, XIII, p. 312.
85. **Quesneville**. — L'analyse chimique du lait et ses constantes physiques. *Monit. scient.*, 1902, XVI, p. 561.
86. **Raoult**. — Cryoscopie, 1901.
87. — Cryoscopie de précision, 1899.
88. — Sur les progrès de la cryoscopie, 1899.
89. — *Annales de physiq. et chimie*, 1883 à 1886, *passim*.
90. **Raudnitz**. — Sammel referat über die arbeiten aus der Milcht chemie, 1904-1905, Wien.
91. **Richet (Ch.)**. Etude sur la fermentation lactique. *C.-R. Soc. de Biologie*, 1904, LVI, 216-221.
92. **Rothschild (H.de)**. — Bibliographie lactaria, Paris, 1902.
— Le lait. Paris, 1903.
93. **Rouvier**. — Le lait. Paris, 1903.
94. **Sabanejeff**. — Déterm. de l'abaissement du point de congélation par l'albumine d'œuf. *Chem. Centralbl.*, 1891 et 1893, II, p. 212. (Cité par Bousquet).
95. **Schnorf (C.)**. — Neue physik. chem. untersuchungen der Milch. Zurich, 1904.
96. **Schröder (H.)**. — Utilité de la cryoscopie en médecine. *Zeitschr. f. Electro-chemie*, 23 août 1904.
97. **Sigalas (C.)**. — *Précis de physique pharmaceutique*. Paris, 1900.
98. **Strauss**. — Verhandlungen des Congresses f. inn. Medizin. Wiesbaden, 1900.
99. **Thomas**. — Phénomènes de dissolution et leurs applications.
100. **Vaudin**. — Sur l'acide citrique et le phosphate de chaux en dissolution dans le lait. *Journ. de pharm. et de chim.*, 1894, 2, p. 464.
101. **Weiss**. — *Précis de physique biologique*. Paris, 1904.

102. **Widal et Lesné.**—Applications cliniques de la cryoscopie *in* Bouchard. *Traité de pathol. génér.*, 1903, p. 661.
103. **Winter (J.).** — Constance du point de congélation des liquides de l'organisme. Applications à l'analyse du lait. *C. r. Académ. des Sciences*, 1895, CXXI, p. 696.
104. — Même sujet. *Bull. soc. chim.*, 1895, n° 24, p. 1001.
105. — Même sujet. *Journ. pharm. et chimie*, 1895, II, p. 558.
106. — Détermination exacte du mouillage. *Rev. de chim. indust.* Paris, 1895, VI, p. 287.
107. — Observations concernant la températ. de congélation du lait. Réponse à MM. Bordas et Génin. *C. r. Acad. des Sciences*, 1896, II p. 1298.
108. — Concentration moléculaire des liquides de l'organisme. *Arch. de physiol.*, 1895, p. 114.
109. — De l'équilibre moléculaire des humeurs. *Arch. de physiol.*, 1896, p. 287-297-529.
110. — Observations concernant la tempér. de congélation du lait. *C. r. Acad. des Sciences*, 1897, CXXIV, p. 776.
111. — Sur le point de congélation du lait et quelques faits connexes. *Bull. Soc. chim.*, 1897, XVII, p. 999.
112. — Remarques concernant le point de congélation du lait. *Bull. soc. chim.*, 1897, XVII, p. 570.
113. — Réponse aux critiques de M. Ponsot. *Bull. soc. chim.*, 1897, XVII, p. 740.
114. — Observations concernant la tempér. de congélation du lait. Réponse à MM. Bordas et Genin. *Bull. soc. chim.*, 1897, XVII, p. 1059.
115. — Note additionnelle à un mémoire relatif à la tempér. de congélation des liquides de l'organisme. *Bull. soc. chim.*, 1896, XV, p. 162.
116. — Sur le point de congélation du lait. *Journ. pharm. et chim.*, 1897, V, p. 41 et 115.
117. — Cryoscopie du lait *Revue internat. des falsifications*, 1904, Janv. p. 20; 1893, nov.-déc., p. 151.
118. — Propriétés dynamiques des tumeurs, *Presse médicale*, 1904, n° 13.
119. **Winter et Parmentier.** — La cryoscopie du lait. *Rev. génér. du lait*. Bruxelles, 1904, p. 9-12.
120. **X.** — Etude de la pression osmotique et de la dissociation électrolytique. *Biol. médicale*, 1904, n° 7.
121. **Wurtz (A.).** — Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Paris (s. d.), art. Lait, II, 1^{re} partie, 194-202.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS.....	I
INTRODUCTION.....	VII

PREMIÈRE PARTIE

La cryoscopie. — Méthode générale.

CHAP. I. — 1. Dissolution. Coefficients et courbes de solubilité.....	1
2. Solubilité dans le cas des mélanges.....	6
3. Phénomènes thermiques accompagnant la dissolution.....	9
CHAP. II. — 1. Fusion et solidification.....	11
2. Point de congélation des solutions. Lois générales de la cryoscopie.....	13
3. Anomalies cryoscopiques. Hypothèses d'Arrhénius et de Raoult. Théorie des modules.....	19
4. Application à la biologie.....	23
CHAP. III. — 1. Technique cryoscopique. Principaux appareils utilisés. Marche d'une détermination.....	27
2. Précautions à prendre.....	36
3. Corrections cryoscopiques.....	37

DEUXIÈME PARTIE

Aperçu sur la composition chimique du lait.

1. Eléments constitutifs.....	41
2. Variations physiologiques.....	46
3. Variations microbiennes.....	48

TROISIÈME PARTIE

La cryoscopie du lait.

	Pages
CHAP. I. — Sur la constance relative du point de congélation des laits purs.....	51
CHAP. II. — La sécrétion lactée envisagée au point de vue cryoscopique comparativement aux autres liquides organiques et spécialement au sérum sanguin.....	77
CHAP. III. — Sur l'influence des variations de composition du lait sur son point de congélation — Altérations spontanées et falsifications.....	85
CHAP. IV. — Etude expérimentale du point de congélation des éléments solubles du lait.....	93
CONCLUSIONS.....	99
PROTOCOLES D'EXPÉRIENCES.....	103
BIBLIOGRAPHIE.....	111

Angoulême. — Imprimerie L. COQUEMARD et C^{ie}
